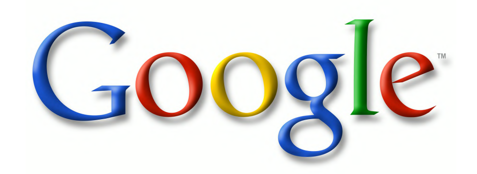



PL RESEARCH LIBRARIES
433 06641588 0





DIE WISSENSCHAFT

SAMMLUNG
NATURWISSENSCHAFTLICHER UND MATHEMATISCHEN
MONOGRAPHIEN

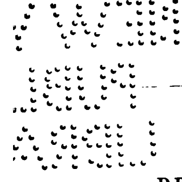
VIERUNDZWANZIGSTES HEFT

DIE CHEMISCHE AFFINITÄT
UND
IHRE MESSUNG

VON

DR. OTTO SACKUR
PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT BRESLAU

MIT FÜNF ABBILDUNGEN IM TEXT



BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1908

DIE
CHEMISCHE AFFINITÄT
UND
IHRE MESSUNG

VON

DR. OTTO SACKUR
PRIVATDOZENT AN DER UNIVERSITÄT BRESLAU

MIT FÜNF ABBILDUNGEN IM TEXT

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1908

V

VORWORT.

Die vorliegende Monographie verfolgt, dem Charakter r Sammlung entsprechend, den Zweck, die Aufgaben der finitätsforschung und die Wege zu ihrer Lösung in über- :htlicher und einem weiteren Kreise von Fachgenossen rständlicher Form zusammenzufassen. Da man nach ,n't Hoff die chemischen Verwandtschaftskräfte durch die iximale Arbeit mißt, die eine Umsetzung zu leisten im- inde ist, so mußten die thermodynamischen Grundlagen igehend erörtert werden; die experimentelle Durchführung r Methoden zur Affinitätsmessung habe ich daher nur lativ kurz gestreift, ihre Anwendung jedoch durch zahl- iche Beispiele erläutert.

Daher glaubte ich von einem vollständigen Nachweis r Literatur absehen zu dürfen. Ich möchte jedoch an eser Stelle dankbar hervorheben, mit welch großem Nutzen ı mich für die historische Einleitung der einschlägigen erke von Kopp und Ostwald, für den thermodynamischen il der Lehrbücher von Nernst, Planck und Haber dient habe.

Ich hoffe, daß es mir gelungen ist, den großen Fort- hritt, den die Chemie der thermodynamischen Betrachtungs- :ise verdankt, anschaulich darzustellen und dadurch seine lgemeine Anerkennung zu fördern.

Breslau, im März 1908.

O. Sackur.

INHALTSVERZEICHNIS.

Erstes Kapitel.

Die historische Entwickelung des Affinitätsbegriffes.

Bei der wissenschaftlichen Behandlung eines Erscheinungsgebietes sind wir gezwungen, jeden einzelnen Vorgang als Wirkung gewisser Ursachen aufzufassen. Diese Ursachen nennen wir Kräfte und drücken damit aus, daß ihr Walten nach ganz bestimmten Gesetzen vor sich geht, deren Aufdeckung eben der Zweck der Wissenschaft ist. So muß also auch jede chemische Umsetzung, jede „Reaktion", durch eine chemische Kraft bedingt sein. Die antike Naturphilosophie setzt das Bestreben der leblosen Stoffe, sich zu vereinigen und zu trennen, in Analogie mit der gleichen Handlungsweise der Menschen und Empedokles nannte geradezu die Anziehungskraft der Atome „Liebe". Spätere Autoren schwächten diesen Namen zwar in den der „Verwandtschaftskraft" oder „Affinität" ab, huldigten jedoch der gleichen anthropomorphen Anschauungsweise. So spricht noch Glauber in der Mitte des 17. Jahrhunderts davon, daß „das Galmei und der Kalk solcher Natur sind, daß sie große Gemeinschaft mit allen acidis haben, dieselben sehr lieben und von ihnen geliebt werden; also henket sich das sal acidum (Salzsäure) in der Wärme an dieselben, verbindet sich mit ihnen, wodurch das sal volatile (Ammoniak) ledig gemacht wird". An einer anderen Stelle sagt er, daß „das Merkur (Quecksilber) am allerliebsten das Gold zu sich nimmt, Blei und Zinn auch ganz gern, das Eisen zuletzt ganz ungern" usw.[1]).

Wer den noch heute üblichen Namen „Affinität" für die chemischen Kräfte zuerst gebraucht hat, dürfte sich schwer feststellen lassen. Sicher ist nach Kopp, daß sich bereits der be-

[1]) Zitiert nach Kopp, Geschichte der Chemie 2, 293 (1844).

rühmte Alchemist Albertus Magnus im 14. Jahrhundert seiner bedient hat; doch erkennt Glauber als erster, daß die Affinität eine bestimmte charakteristische Eigenschaft eines Stoffes ist, da nicht jeder Stoff die gleiche Neigung habe, sich mit jedem beliebigen anderen zu vereinigen. Vielmehr könne ein Stoff häufig eine Verbindung zerlegen, da er zu einem der Bestandteile eine größere Verwandtschaft hat, als die Bestandteile unter sich. Dieser Gedanke wurde für die Entwickelung der Affinitätslehre maßgebend, da er die Möglichkeit gewährte, die Affinitäten verschiedener Stoffe, A, B, C, zu einem anderen Stoffe X dadurch miteinander zu vergleichen, daß man untersuchte, ob A aus der Verbindung AX durch B unter Bildung von BX verdrängt werden könnte. So erkannte man z. B., daß Silber aus seinen Verbindungen mit Säuren in Lösungen durch Kupfer, dieses durch Blei, Blei wieder durch Zink usf. verdrängt wird. Folglich mußte von allen diesen Metallen Zink die größte Verwandtschaft zur Säure, Blei eine kleinere, Kupfer eine noch kleinere usf. besitzen. Um diese Verhältnisse übersichtlich zu gestalten, stellte man Verwandtschaftstafeln auf, die an der Spitze mit dem Namen irgend eines Stoffes überschrieben waren. Darunter setzte man die Namen aller der Stoffe, die mit dem ersten eine Verbindung eingehen können, in der Reihenfolge, daß die Verwandtschaftskraft von oben nach unten abnimmt. Die ersten solcher Tafeln stellte Geoffroy 1718 zusammen, z. B.

Salzsäure	Flüchtiges Alkali	Metalle	Quecksilber
Zinn	Schwefelsäure	Salzsäure	Gold
Antimon	Salpetersäure	Schwefelsäure	Silber
Kupfer	Salzsäure	Salpetersäure	Blei
Silber	—	Schwefel	Kupfer
Quecksilber	—	—	Zink
Gold	—	—	Antimon

In den folgenden Jahrzehnten wurden diese Tabellen ergänzt und verbessert, und besonders durch Bergman zu allgemeiner Anerkennung gebracht.

Die in dieser Form registrierten chemischen Umsetzungen sind der Ausdruck sogenannter „einfacher“ Verwandtschaftskräfte,

. h. der Differenz der Kräfte von A und B gegen einen dritten toff X. Schwerer zu erklären sind die doppelten Umsetzungen, ie nach dem Schema $AB + CD = AC + BD$ vor sich gehen, lso z. B. die Bildung von Baryumsulfat und Kaliumchlorid aus aryumchlorid und Kaliumsulfat. Nach Bergman ist bei diesen eaktionen die Summe der die Zersetzung hervorrufenden Affiitäten maßgebend, und Guyton de Morveau unternahm es 786, auch die doppelten Umsetzungen in tabellarischer Form arzustellen. Gleichzeitig machte er den interessanten Versuch, ie Größe der die Verbindung zusammenhaltenden Kraft zahlenäßig wiederzugeben, und aus diesen Zahlen zu berechnen, ob ne doppelte Umsetzung eintreten müßte oder nicht. So gibt er ır die Affinitätsgrößen zwischen Säuren und Basen folgende abelle (im Auszug).

	Schwefelsäure	Salzsäure	Essigsäure	Kohlensäure
aryt	66	36	29	14
ali	62	32	26	9
atron	58	28	25	8
alk	54	20	19	12
mmoniak . .	46	14	20	4

Eine Umsetzung tritt ein, wenn die Affinitätssumme der entehenden Verbindungen größer ist als die der verschwindenden; B. setzen sich essigsaurer Baryt und schwefelsaures Kali in hwefelsauren Baryt und essigsaures Kali um, da $66 + 26 = 92 > 62 + 29 = 91$ ist. Die Zahlen selbst sind durch Proeren gefunden und besitzen nur einen relativen Wert.

Im 17. und 18. Jahrhundert rang sich die mechanische aturauffassung zu allgemeiner Anerkennung durch. Infolgessen begnügte man sich nicht mehr damit, die chemischen räfte in Analogie mit den menschlichen Gefühlen der Liebe und ıneigung zu setzen, sondern suchte die chemischen Vorgänge ırch mechanische Bilder zu erklären. Den kleinsten Teilchen der offe, den Korpuskeln, schrieb man zunächst in grobsinnlichster 'eise die Fähigkeit zu, mit Hilfe von Häkchen und Spitzen e Korpuskeln anderer Stoffe festzuhalten. (Lemery 1675.) ewton dagegen erkannte, daß dieses Verfahren die Frage nach

Berthollet führte den experimentellen Beweis, daß das Eintreten eines chemischen Vorganges nicht nur durch die spezifische Natur, sondern auch durch die Menge der beteiligten Stoffe bedingt wird, auf qualitative Art. Er kochte Baryumsulfat mit viel Kalilauge und erhielt eine teilweise Umsetzung in Kaliumsulfat und Baryumhydroxyd; ebenso ergab Calciumcarbonat und Kalilauge eine teilweise Auflösung zu Kaliumcarbonat usf. Er zeigte durch eine große Anzahl von Versuchen, daß eine doppelte Umsetzung nach dem Schema $AB + CD = AC + BD$ gewöhnlich nicht bis zu Ende verläuft, sondern bei einem Gleichgewichte Halt macht, dessen Mengenverhältnisse durch die Mengen der Ausgangsstoffe, aber auch durch physikalische Kräfte bedingt sind. Er beobachtete nämlich, daß bei Reaktionen in Lösungen stets die Bildung gasförmiger Stoffe und fester, unlöslicher Stoffe begünstigt wird. Um dies mit seiner Theorie in Einklang zu bringen, mußte er Hilfskräfte einführen, die die Wirksamkeit der eigentlichen chemischen Verwandtschaftskraft beeinflussen, nämlich die „Elastizität" der Gase und die „Kohäsion" der kristallisierenden Stoffe. So konnte er zwar erklären, daß durch Salzsäure die gesamte Kohlensäure aus dem kohlensauren Kalk ausgetrieben und das gesamte Baryum aus Baryumchlorid durch Schwefelsäure gefällt wird, mußte aber gleichzeitig auf den Hauptvorzug der alten Affinitätstheorie, ihre Einfachheit, verzichten. Denn an die Stelle einer einzigen die Reaktion verursachenden Kraft setzte er eine Summe scheinbar unzusammenhängender Kräfte, deren Einzelkenntnis zur Berechnung eines Reaktionsverlaufes notwendig wurde. Daher erwies sich die Bertholletsche Theorie trotz ihres richtigen Kernes zur vollständigen Begründung der Verwandtschaftslehre als ungeeignet.

Erst Guldberg und Waage ist es gelungen[1]), diese Schwierigkeiten zu beseitigen, nämlich durch die Erkenntnis, daß die Affinität eines Stoffes nicht seiner absoluten Menge, sondern seiner Konzentration, d. h. der Gewichtsmenge, die sich in der Volumeneinheit des Reaktionsgemisches befindet, proportional ist. Die Bildung der Kohlensäure und des Baryumsulfates in den obengenannten Beispielen wird dadurch begünstigt, daß ihre Konzen-

---

[1]) Forhandlingar i Videnskabs-Selskabet i Christiania 1864, Universitätsprogramm Christiania 1867. Ostwalds Klassiker Nr. 104.

egangen zu werden, besonders da in einem späteren Kapitel thermodynamische Begründung des Massenwirkungsgesetzes geteilt und die Grenzen seiner Gültigkeit ausführlich anben werden.

Man kann also nach Guldberg und Waage die relativen nitätskoeffizienten solcher Stoffe berechnen, die miteinander zu einem Gleichgewicht in Lösungen reagieren, vorausgesetzt, man die Konzentrationen aller Reaktionsbestandteile in diesem chgewichtszustande auch wirklich experimentell bestimmen n. Leider ist dies jedoch nur in seltenen Fällen ohne weiteres lich. Denn wenn man nach partiell erfolgter Umsetzung $+ CD = AC + BD$ einen der Stoffe, z. B. AB, durch irgend analytische Methode von den anderen Stoffen trennen will, verringert man ja seine Konzentration und stört das Gleichicht, so daß die Reaktion während der Analyse unter Neuung von AB fortschreiten muß. Der hierdurch entstehende ler kann nur dann gering und zu vernachlässigen sein, wenn Geschwindigkeit der Umsetzung sehr klein gegen die der lytischen Operation ist, was bei den damals im Mittelpunkt Interesses stehenden Reaktionen zwischen Säuren, Basen und zen niemals der Fall ist. Nur der Langsamkeit der Esterdung ist es daher zu verdanken, daß die Versuche von Berelot und Péan de St. Giles, bei denen der Gehalt der Lösung freier Säure durch Titration mit einer Base bestimmt wurde, s Massenwirkungsgesetz bestätigen.

Wollte man andererseits durch völliges Eindampfen der Lösung im Gleichgewicht miteinander stehenden Stoffe in festem Zunde abscheiden, wie es seinerzeit Berthollet getan hat, so hält man ebenfalls Fehler, da ja beim Verdampfen des Wassers in der Lösung befindlichen Stoffe nur so lange ihre Konzention und daher ihre Affinität gleichmäßig ändern, bis einer n ihnen seine Löslichkeitsgrenze erreicht. Beim weiteren Einmpfen bleibt diese Sättigungskonzentration konstant, während übrigen sich ändern, und das Gleichgewicht in der Lösung ıß sich verschieben.

Diese Schwierigkeiten machen es verständlich, daß die Behungen der verschiedensten Forscher darauf gerichtet waren, e vollständige Analyse einer Lösung zu ermöglichen, ohne daß einzelnen Stoffe von den übrigen getrennt zu werden brauchten.

Am erfolgreichsten sind wohl in dieser Beziehung die Versuche von Julius Thomsen gewesen, nämlich den Betrag einer Umsetzung aus der die Reaktion begleitenden Wärmetönung zu berechnen[1]).

Thomsens Untersuchungen erstrecken sich auf die Verwandtschaftskräfte zwischen den Säuren und Basen; das Bestreben einer Säure nach Neutralisation wird als Avidität bezeichnet. Zu ihrer Messung dient folgende Überlegung: Es entwickeln die verschiedenen Säuren bei der Neutralisation mit der gleichen Base ungleich große Wärmemengen; wenn daher eine Säure eine andere, deren Avidität geringer ist, aus ihrer Verbindung mit der Base teilweise verdrängt, z. B. bei der Reaktion $2\,HNO_3 + Na_2SO_4 = 2\,NaNO_3 + H_2SO_4$, so wird die Zersetzung des Salzes (Na_2SO_4) von einer Wärmetönung begleitet sein, indem bald eine Wärmeentwickelung, bald eine Wärmeabsorption stattfindet, je nachdem die freie Säure (HNO_3) oder die Säure des Salzes die größere Neutralisationswärme besitzt. Aus der Größe dieser Wärmetönung läßt sich dann, wenn die Neutralisationswärmen einzeln bekannt sind, der Umfang der Zersetzung bestimmen. Mit Hilfe seiner sehr genauen kalorimetrischen Methoden ermittelte Thomsen auf diese Weise, daß die Aviditäten der Salpeter- und Salzsäure einander gleich und stärker sind, als die aller anderen Säuren; setzt man sie gleich 100, so erhält man die folgende Tabelle, wenn man von äquivalenten Mengen der sich umsetzenden Stoffe ausgeht:

HNO_3	$= 100$	H_2SO_4	$= 49$
HCl	$= 100$	H_3PO_4	$= 13$
HBr	$= 89$	$C_2H_4O_2$	$= 3$
HJ	$= 79$		

Durch Konzentrationserhöhung (Massenwirkung) kann man die Avidität jeder Säure vermehren und z. B. eine stärkere Säure durch einen Überschuß der schwächeren aus ihrem Salz verdrängen. Die Ergebnisse bestätigten vollständig die Gleichungen von Guldberg und Waage[2]).

[1]) Poggendorffs Annalen 138, 65 (1869).

[2]) Es ist auffällig, daß die Arbeiten von Guldberg und Waage trotz dieser glänzenden ausdrücklichen Bestätigung durch Thomsen in einer viel gelesenen Zeitschrift 1869 erst viele Jahre später allgemein bekannt wurden.

Mit einem ähnlichen Verfahren ging Ostwald an eine Prü-ıng des Massenwirkungsgesetzes[1]). Er ersetzte die experimentell chwierige Bestimmung der Wärmetönung durch die einfachere er Volumenänderung, die beim Vermischen von Säuren mit Salz-ösungen eintritt; denn die Neutralisation jeder Säure mit einer ase ist von einer bestimmten Volumenänderung begleitet, also ıuß auch die Verdrängung einer Säure aus ihrem Salze durch ine andere eine Dichteänderung der Lösung zur Folge haben, eren Größe durch den Betrag der Verdrängung bedingt ist. Die xperimentellen Ergebnisse stimmen mit denen von Thomsen ut überein.

Auch andere physikalische Eigenschaften der Gleichgewichts-ösungen sind zu ihrer Analyse benutzt worden. So bestimmte iot[2]) die Änderung des Drehungswinkels, die beim Zusatz on Borsäure zu einer Weinsäurelösung eintritt und folgerte araus eine fortschreitende Verbindung beider Stoffe. Glad-tone[3]) verfolgte die Färbung von Eisenrhodanidlösungen bei echselndem Gehalt beider Bestandteile und dehnte dieses Ver-ıhren auch auf Reaktionen zwischen anderen gefärbten Stoffen us. Da diese Versuche jedoch ohne Kenntnis des Massenwirkungs-esetzes ausgeführt wurden, so konnten sie nicht zu quanti-ıtiven Ergebnissen führen.

Während alle diese Versuche darauf ausgingen, das Ver-ältnis der Affinitäten verschiedener Stoffe im Sinne von Guld-erg und Waage (siehe oben) zu bestimmen, erkannte Arrhenius, aß es möglich ist, den Affinitätskoeffizienten jeder einzelnen erbindung aus einer physikalischen Größe zu berechnen, nämlich us ihrem elektrischen Leitvermögen[4]). Seine Untersuchungen ber das Leitvermögen verdünnter Lösungen führten ihn nämlich u dem Schlusse, daß die Molekeln in Lösungen in zwei ver-chiedenen Formen vorhanden sind, nämlich als „aktive" und inaktive" Molekeln. Nur die ersteren leiten den elektrischen trom und nehmen an chemischen Umsetzungen Teil. Ein Stoff t also um so reaktionsfähiger, je mehr aktive Molekeln er

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **16**, 385 ff. (1877).

[2]) Ann. chim. phys. [3] **59**, 206 (1860).

[3]) Phil. Trans. 1855, S. 179.

[4]) Dissertation Stockholm 1884; Ostwalds Klassiker der exakten Vissenschaften, Nr. 160.

Gedanken aus, daß von zwei Stoffen derjenige zu einem
n die größere Affinität besitzt, der sich weitgehender mit
n vereinigt und den anderen aus seiner Verbindung verdrängt;
maß die chemische Kraft aus dem Betrag, bis zu welchem
Reaktion vor sich geht. Die Anwendbarkeit dieser Methode
doch aus analytischen und experimentellen Gründen begrenzt,
ihre Bedeutung ist auch ihrem Wesen nach gering. Denn
hiernach nur möglich, Affinitäten von Stoffen miteinander
rgleichen, die sich mit ein und demselben dritten Stoff ver-
en können, wie z. B. die Verwandtschaft von Natriumhydr-
und Ammoniak zu Salzsäure, aber nicht die Affinitäten be-
er Stoffe zueinander, wie die von Natronlauge zu Salzsäure
er Affinität von Wasserstoff zu Sauerstoff, und ferner ist es
glich, die chemische Kraft ihrer Größe nach mit irgend einer
en Naturkraft wie der Schwerkraft oder der elektrostatischen
hungskraft in Beziehung zu setzen, da die chemische Kraft
im mechanischen oder absoluten Maßsystem gemessen wird.
Diesen Mangel der älteren Affinitätsmessungen hatte bereits
elius 1811 erkannt und einen wenigstens in gewissen
n gangbaren Weg angegeben, die chemische Verwandtschafts-
in mechanischem Maße zu messen. In seinem berühmten
uch, die bestimmten und einfachen Verhältnisse aufzufinden,
welchen die Bestandteile der unorganischen Natur mitein-
verbunden sind" [1]), schreibt er:

„Die Eigenschaft der feuerfesten Alkalien und der alkalischen
n, Wasser in einer sehr hohen Temperatur zurückzuhalten,
uns Mittel an die Hand geben, zu einem für die gesamte
ie der Physik und Chemie sehr wichtigen Gegenstand zu
gen, nämlich zu einer Vergleichung der Stärke der chemi-
Verwandtschaft mit der der gewöhnlichen mechanischen
. Wir wissen nämlich, welche ungeheure Kraft erfordert
das Wasser bei steigenden Hitzegraden tropfbar flüssig zu
en. Kein eisernes Gefäß läßt sich vielleicht stark genug
en, um es in der Glühhitze tropfbar zurückzuhalten, indem
durch die Verwandtschaft der Alkalien und des Baryts zu
Wasser geleistet wird. Wenn die Kraft, welche erfordert

---

[1]) Gilberts Annalen 37. Ostwalds Klassiker der exakten Wissen-
en, Nr. 35, S 168.

wird, um Wasser in der Glühhitze tropfbar zu erhalten, in Q
silberhöhen ausgedrückt wäre, so würden wir wenigstens
sehr hohen Grad von Kraft in Zahlen bestimmt haben, we
die Verwandtschaft dieser Körper zu dem Wasser noch üben
Auf ein ganz richtiges Resultat würde dies aber nicht fi
weil sowohl das Alkali als das Wasser bei einer noch hö
Temperatur sich verflüchtigen. Kalk und Magnesia würden
zu einer solchen Vergleichung völlig passen, und bei ihnen ı
es möglich sein, die Quecksilberhöhe zu bestimmen, bei de
gasförmige Wasser sich in der Temperatur zu kondensiere
fängt, welche erfordert wird, um das Wasser aus diesen
hydraten zu verflüchtigen. Die gefundene Quecksilberhöhe ı
dann die Kraft der gegenseitigen Verwandtschaft der alkali
Erde und des Wassers in Zahlen ausdrücken, mit welchen
beliebige mechanische Kraft verglichen werden könnte. Uı
sich die chemischen Verwandtschaften untereinander vergle
lassen, so würden wir auf diesem Wege vielleicht einmal
gelangen, eine jede chemische Verwandtschaft in Zahlen a
drücken und mit dem allgemeinen Maßstabe aller mechani
Kraft, der Schwere, vergleichen zu können."

Denselben Gedanken äußerte später Mitscherlich[1]: „I
man Kristalle von schwefelsaurem Natron mit Kristallwass
den luftleeren Raum des Barometers, so sinkt bei 9° die Q
silbersäule um $2^1/_2$ Linien, indem das chemisch gebundene W
sich aus der Verbindung ausscheidet und luftförmigen Zustar
nimmt, Wasser dagegen bringt ein Sinken von 4 Linien hervoı
chemische Verwandtschaftskraft des Kristallwassers zum sch
sauren Natron ist daher gleich dem Druck einer Quecksilbeı
von $1^1/_2$ Linien oder ungefähr $^1/_{16}$ Pfund auf den Quadrat

So interessant diese Vorschläge auch sind, so könne
doch nicht als glücklich bezeichnet werden. Denn die Kraft,
vielmehr der Druck, der bei den hohen Temperaturen, bei c
Calciumhydroxyd sein Wasser abgibt, Wasserdampf zu flüss
Wasser zu kondensieren vermag, steht in keiner einfacheı
ziehung zu der Kraft, die bei derselben Temperatur Wa
dampf mit festem Calciumoxyd zu festem Hydroxyd vereinig
beide Vorgänge zu gänzlich verschiedenen Endprodukten fü

Einer exakten Messung der Affinität muß eine ebensolche)efinition vorhergehen, die bereits die Möglichkeit einer quanti- ativen Messung und den Weg hierzu enthält, und über eine olche ist bisher noch nicht berichtet worden. In der Mechanik ersteht man unter „Kraft" seit Newton die Ursache der Be- egungsänderung, da erfahrungsgemäß ein sich selbst überlassenes, einen Kräften ausgesetztes mechanisches System seinen Be- egungszustand unverändert beibehält. Eine einfache Über- ragung dieser Definition auf chemische Vorgänge ist nicht an- ängig. Ein dauernd gleichförmiger Zustand der chemischen lewegung, d. h. Umsetzung, ist absurd, weil jede Reaktion auf- ören muß, wenn die beteiligten Stoffe umgesetzt sind, oder be- eits vorher, wenn zwischen den Reaktionsbestandteilen Gleich- ewicht eingetreten ist. Die erste Bedingung, der eine Definition er chemischen Kraft genügen muß, ist daher die, daß sie im hemischen Gleichgewicht Null ist und einen positiven Wert be- itzt, wenn eine Umsetzung eintritt.

In Analogie zur Mechanik lag es nahe, die Geschwindigkeit, iit der die Umsetzung verläuft, also die Reaktionsgeschwindig- eit, als Maß der Kraft einzuführen. Dies ist wohl zuerst von Vilhelmy in seiner bekannten Abhandlung über die Geschwindig- eit der Zuckerinversion[1]) und später namentlich von Guldberg nd Waage[2]) betont worden. Doch erwies sich diese Definition ls unzweckmäßig, da die Reaktionsgeschwindigkeit von einer roßen Anzahl von Umständen, z. B. Katalysatoren, abhängig ist, urch deren Gegenwart die eigentliche chemische Kraft gar nicht der nur unwesentlich beeinflußt wird[3]). Trotzdem konnten ·uldberg und Waage aus dieser Definition die richtigen Be- ingungen für das chemische Gleichgewicht ableiten.

Erst van't Hoff ist es 1883 gelungen, eine glückliche De- nition der Affinitätskraft aufzustellen, die allen bisherigen Er- ıhrungen Rechnung trägt und gleichzeitig die quantitative lessung in mechanischen Maßen ermöglicht.

Es ist in der Physik allgemein üblich, die Kraft, mit der ch ein Vorgang abzuspielen bestrebt ist, dadurch zu messen,

---

[1]) Pogg. Ann. 81, 413 (1850); Ostwalds Klassiker der exakten Vissenschaften Nr. 29.

[2]) l. c.

[3]) Vgl. z. B. Nernst, Lehrb. d. theoret. Chem., 5. Aufl., S. 691.

ergleich mit den mechanischen, elektrischen und thermischen rößen ermöglicht [1]).

Bei Reaktionen, die unter Volumenveränderung verlaufen, erden innere und äußere Kräfte gleichzeitig wirksam sein. Als emische Affinitätskraft soll jedoch nur diejenige Arbeit be-ichnet werden, die von den inneren Kräften des Systems ge-istet werden kann, wenn aus einem bestimmten Anfangszustand n Endzustand von gleichem Volumen entsteht. Bei Umsetzungen vischen festen und flüssigen Stoffen ist diese Bedingung prak-sch stets erfüllt, bei Gasreaktionen muß jedoch, wie später ge-igt wird, an der geleisteten äußeren Arbeit eine entsprechende orrektur angebracht werden.

Es erscheint auffallend, daß man diese Arbeitsgröße und cht direkt die das Gleichgewicht herbeiführende und der Affi-tät gleiche Gegenkraft als Maß für diese benutzt. Doch ist e experimentelle Verwirklichung einer solchen von außen ge-mmten Reaktion nur in seltenen Fällen möglich, während es dererseits, wie im folgenden ausführlich gezeigt werden soll, ne größere Anzahl von Wegen gibt, die maximale Arbeit zu estimmen, die eine Reaktion zu leisten imstande ist. Zunächst edarf jedoch der Begriff der maximalen Arbeit einer eingehenden rläuterung.

Zweites Kapitel.

Begriff der maximalen Arbeit und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik.

Zunächst könnte man glauben, daß die Arbeit, die ein chemi-her Vorgang günstigstenfalls zu leisten vermag, gleich der Wärme-enge ist, die bei seinem Ablauf entwickelt wird. Denn nach dem esetz von der Erhaltung der Energie ist eine gewisse Wärme-enge äquivalent einer entsprechenden Menge Arbeit und um-

[1]) Die „Dimension" der Affinität ist demnach nicht gleich der imension einer mechanischen Kraft, sondern $= \frac{[\text{Arbeit}]}{[\text{Stoffmenge}]}$.

gekehrt. Aus diesem Grunde ist wohl zuerst von Mitscherli ein Zusammenhang zwischen der Verwandtschaftskraft und Reaktionswärme angenommen worden. Dann haben Ju Thomsen[2]) und allgemeiner Berthelot (1868) die Wä tönung als Maß für die treibende Kraft jeder chemischen Real aufgefaßt. Dementsprechend verlangt das sogenannte Berthe sche Prinzip[3]) (principe du travail maximum), daß von allen lichen chemischen Vorgängen, die ohne den Zutritt (Interven einer fremden Energie verlaufen, stets derjenige eintritt, der unter Entwickelung der größten Wärmemenge abspielt.

Thomsen sagt ausdrücklich: „Mit dem Ausdruck Affi bezeichnet man die Kraft, welche die Bestandteile einer Ve dung zusammenhält“, und an einer anderen Stelle: „Die Größe Kraft, welche sich bei der Bildung einer Verbindung entwic können wir nach einem absoluten Maße messen: sie ist gleich Wärmemenge, die bei der Bildung der Verbindung entwickelt w Offenbar wird das Wort „Kraft“ hier in zwei verschiedenen deutungen gebraucht, da im letzteren Falle eine Energiem gemeint ist.

Berthelot dagegen vermeidet diesen Fehler, der allerd früher häufig gemacht wurde, und definiert die Affinität: travail de l'affinité a pour mesure la quantité de chaleur deg par la transformation chimique accomplic dans l'acte de la binaison.“ Demnach ist die Angabe, die sich häufig in neu Lehrbüchern findet, die Berthelotsche Messung der Affi durch die Wärmetönung sei durch die Erfahrung und die The dynamik als falsch bewiesen, inkorrekt. Denn eine Definition l man nicht widerlegen, sie ist weder wahr noch falsch, son nur zweckmäßig oder unzweckmäßig. Und als letzteres hat die Berthelotsche Affinitätsmessung allerdings herausgestellt unzweifelhaft bewiesen ist, daß viele Reaktionen von selbst, nur getrieben durch die zwischen den Stoffen herrschenden wandtschaftskräfte, unter Wärmeabsorption verlaufen. Zur klärung solcher Vorgänge muß Berthelot die Intervention irg welcher fremder Energien annehmen, deren Auftreten nur du ad hoc ersonnene Hypothesen glaubhaft gemacht werden kan

[1]) Lehrb. d. Chemie 1, 566 (1844).
[2]) Pogg. Ann. 92, 34 (1854).
[3]) Ausführlich dargestellt in Essai de méchanique chimique, 2

Thomsen und Berthelot sind bei ihren Versuchen, die Affinität durch Wärmegrößen zu messen, zweifellos von dem Gesetz von der Erhaltung der Energie geleitet worden, doch ist das Prinzip des „Arbeitsmaximums“ keine notwendige Folgerung desselben, und die entwickelte Wärme ist keineswegs ein Maß für die Arbeitsfähigkeit der chemischen Kräfte im Sinne der van't Hoffschen Definition (vgl. S. 14).

Das Energiegesetz sagt nämlich nur aus, daß, wenn eine Wärmemenge unter Arbeitsleistung verschwindet, also wenn man z. B. ein Gas unter Arbeitsleistung bei gleichzeitiger Abkühlung ich ausdehnen läßt, die verschwundene Wärmemenge der geleisteten Arbeit proportional ist, und daß umgekehrt die z. B. durch Kompression eines Gases oder durch Reibung erzeugte Wärme mit der ufgewendeten Arbeit durch den gleichen Proportionalitätsfaktor erknüpft ist. Die Wahrheit dieses Gesetzes ist vor allem durch ie jahrhundertelange Erfahrung bewiesen, daß es auf keine Weise möglich ist, Arbeit aus nichts zu gewinnen, also ein perpetuum mobile, den Traum aller mittelalterlicher Naturforscher, herzutellen. Der Zahlenwert dieses Äquivalentverhältnisses, d. h. dieenige Zahl, die angibt, welche Arbeitsmenge beim Verschwinden iner Kalorie entsteht und umgekehrt, ist erst durch die Versuche on Joule und seinen Nachfolgern experimentell festgestellt orden und wird als mechanisches Wärmeäquivalent bezeichnet; s ist, wie es das Gesetz fordert, unabhängig von der Art und Weise, auf welche die Wärme aus Arbeit erzeugt wird.

Das Energiegesetz, oder wie man es auch nennt, der erste Hauptsatz der Thermodynamik, sagt aber nichts darüber aus, ob man unter allen Umständen eine beliebige Wärmemenge in Arbeit erwandeln kann, ob man z. B. durch Abkühlung eines großen Wärmebehälters, etwa des Atlantischen Ozeans, eine entsprechende Arbeitsleistung erzielen kann, gerade so, wie man erfahrungsemäß jede Arbeitsmenge in die äquivalente Wärme verwandeln ann, indem man z. B. die kinetische Energie eines fallenden Körpers durch Reibung vernichtet. In Wirklichkeit ist diese einache Umkehrung der Wärmeerzeugung nicht immer ausführbar, ondern das Entstehen von Wärme durch Reibung z. B. ist ein icht umkehrbarer (irreversibler) Vorgang, der auf keine Weise o rückgängig gemacht werden kann, daß die beim Fallen eines Gewichtes erzeugte Wärme in die verschwundene Arbeit verwandelt

[illegible] kein [illegible]

[illegible] Kelmung [illegible]

[illegible] oder [illegible]

[illegible] beteiligten [illegible] nur dann [illegible] und die entsprechen[illegible] einzelne der vorhe[illegible] machen. [illegible] dies ohne weiteres [illegible] benutzt wer[illegible] oder [illegible] Abkühlung [illegible] Arbeit in Wärme [illegible] seine Anfangszu[illegible] umkehrbaren [illegible] zur Umkehr[illegible] periodisch arbeite[illegible] Kreisprozeß du[illegible] Wärmevorrat [illegible] diesen d[illegible] Maschine wäre mit [illegible] durchaus vereinbar, sie w[illegible]

unmöglich ist: sie bildet den Inhalt des sogenannten **zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik**.

Ebenso wie der erste Hauptsatz, das Energiegesetz, so besitzt auch der zweite einen weit höheren Wahrheitswert als die meisten übrigen ebenfalls empirisch festgestellten Naturgesetze. Die Überzeugung von seiner Richtigkeit, die heute unser ganzes naturwissenschaftliches Denken beherrscht, beruht nicht nur darauf, daß es bisher nicht gelungen ist, die glückbringende Maschine, die den ungeheuren Wärmevorrat der Umgebung in nutzbare Arbeit umwandelt, zu konstruieren, sondern vielmehr auf der seit Jahrhunderten täglich gemachten Beobachtung von irreversiblen Vorgängen, daß z. B. die Wärme nicht von selbst von einem kälteren zu einem wärmeren Körper übergeht (**Carnot-Clausius**sches Prinzip), daß also ein gleichmäßig temperierter Körper sich niemals von selbst in eine wärmere und eine kältere Hälfte scheidet. Außerdem sind alle Folgerungen, die man im Laufe der letzten Jahrzehnte aus dem zweiten Hauptsatz für alle Teile der Chemie und Physik gezogen hat, durch das Experiment vollständig bestätigt worden.

Nun kennen wir aber eine Reihe von Maschinen, die periodisch funktionieren, also einen Kreisprozeß durchlaufen und hierbei dauernd Wärme in Arbeit verwandeln, z. B. die Dampfmaschine. Durch Zufuhr von Wärme wird Wasser im Kessel verdampft und der Dampf treibt den Kolben unter Arbeitsleistung vor sich her. Bei dem rückläufigen Vorgang, bei der Kondensation des Dampfes zu flüssigem Wasser, wird ein Teil der zugeführten Wärme bei tieferer Temperatur an die Umgebung (das Kondenswasser) abgegeben; das Kondenswasser wird in den Kessel zurückgebracht und dadurch der Kreisprozeß geschlossen. Die Erzeugung von Arbeit aus Wärme ist also nicht, wie bei einem perpetuum mobile zweiter Art, die einzige Leistung der Dampfmaschine, sondern es ist gleichzeitig eine gewisse Wärmemenge von der höheren Temperatur des Kessels auf die tiefere des Kondensators transportiert und bei dieser an die Umgebung abgegeben worden. Die Erfahrung lehrt also, daß man mit Hilfe einer periodisch arbeitenden Maschine dann Arbeit aus Wärme erzeugen kann, wenn gleichzeitig eine gewisse Wärmemenge bei höherer Temperatur aufgenommen und bei niederer abgegeben wird.

Es entsteht nun die Frage, in welchem Verhältnis steht die in einem solchen Kreisprozeß, der sich zwischen den Temperaturen

T_1 und T_2 ($T_1 > T_2$) abspielen möge, in Arbeit umgewandelte W
zu der Gesamtwärme, die der den Kreisprozeß durchlauf
Maschine bei der höheren Temperatur T_1 zugeführt wird?

Zunächst ist es klar, daß der Nutzeffekt um so größer
weniger irreversible Vorgänge in dem Kreisprozeß vorkoı
denn jeder einzelne von diesen muß ja während des Ablauf
Kreisprozesses wieder rückgängig gemacht werden, und di
wie wir gesehen haben, nur möglich durch die Aufwendung
Arbeit oder Wärme (z. B. durch Kohlefeuerung) außerhal
Maschine, wodurch der Arbeitsgewinn verringert wird. E
also diejenige Maschine den maximalen Nutzeffekt gewähre
nur umkehrbare Prozesse durchläuft (vgl. z. B. S. 14), als
Reibung arbeitet und jeden Wärmeübergang durch Strahlun
Leitung ausschließt. Wenn auch solche Arbeitsverluste
Praxis niemals völlig auszuschließen sind, so stellt doch die
male Arbeitsleistung einer reversibel arbeitenden Maschine
oberen Grenzwert dar, den man je nach der Geschicklichk
Ingenieurs mit einer gewissen Annäherung erreichen, aber n
überschreiten kann. Der maximale Nutzeffekt ist also für
einzelnen Typ von Arbeitsmaschinen eine charakteristische

Es läßt sich nun mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes be
daß alle solche periodischen Maschinen, die zwischen den gl
Temperaturen T_1 und T_2 umkehrbar arbeiten, den gleichen
teil der bei T_1 zugeführten Wärme Q_1 in Arbeit umwandel
den gleichen Rest Q_2 bei der tieferen Temperatur T_2 an di
gebung abgeben, daß also die Arbeit $Q_1 - Q_2$, die in maxin
der Maschine geleistet werden kann, lediglich von den Te
turen T_1 und T_2, nicht aber von der speziellen Anordnung d
schine und den chemischen Eigenschaften der Stoffe, mit den
Maschine arbeitet (z. B. Wasserdampf, Alkohol oder dgl.), ab

Wäre dies letztere nämlich nicht der Fall, sondern würd
umkehrbar arbeitende Maschine I einen größeren Bruchteil
Wärme Q_1 in Arbeit umwandeln, als die zwischen den gl
Temperaturen ebenfalls umkehrbar laufende Maschine II, d
die Arbeit $A' < A$ erzeugt, so könnte man beide Maschin
koppeln, daß II durch I im entgegengesetzten Sinne getrieben
so daß sie nicht Wärme in Arbeit, sondern umgekehrt Ar
Wärme verwandelt. Nach der Voraussetzung soll dann I die W
menge $Q_2 = Q_1 - A$ bei der tieferen Temperatur nach

abgeben und II die größere Wärmemenge $Q_2' = Q_1 - A'$ aus der Umgebung aufnehmen, so daß dem Wärmereservoir bei T_2 beim gleichzeitigen Gang beider Maschinen die Wärme $Q_2' - Q_2$ entzogen wird. Dem Reservoir bei T_1 wird durch I die Wärmemenge Q_1 entzogen und durch II wieder zugeführt, sein Wärmeinhalt bleibt also konstant. Ferner wird durch I die Wärmemenge $A = Q_1 - Q_2$ in Arbeit verwandelt, durch II die kleinere Arbeitsmenge $A' = Q_1 - Q_2'$ verbraucht, so daß bei der Koppelung der Maschinen die Arbeit $A - A' = Q_2' - Q_2$ geleistet wird. Der einzige Effekt dieser Maschinen wäre also der, daß einem Wärmereservoir bei der Temperatur T_2 die Wärme $Q_2' - Q_2$ entzogen und vollständig in Arbeit verwandelt wird. Da dieser Vorgang sich periodisch wiederholen könnte, so würde diese Maschine (I + II) ein perpetuum mobile zweiter Art darstellen, ihre Konstruktion widerspricht daher dem zweiten Hauptsatz.

Mithin müssen alle periodisch und umkehrbar zwischen den gleichen Temperaturen arbeitenden Maschinen auch den gleichen Bruchteil der zugeführten Wärme in Arbeit umwandeln, und der maximale Nutzeffekt einer Maschine ist lediglich durch die Temperaturen, zwischen denen sie arbeitet, bedingt. Zur Berechnung dieser Temperaturfunktion genügt es daher, die Arbeit zu bestimmen, die man mit Hilfe eines beliebigen umkehrbaren Kreisprozesses an einer beliebig gewählten Substanz erzielen kann. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wählen wir hierzu ein ideales Gas, dessen Zustandsgleichung ja am besten bekannt ist, und führen mit ihm den sogenannten Carnotschen Kreisprozeß aus (nach Sadi Carnot, † 1834).

1. Man denke sich ein Gas vom Volumen v_1, dem Druck p_1 und der absoluten Temperatur T_1 in einem Kolben mit reibungslos beweglichem Stempel; der Kolben taucht in ein großes Wärmereservoir von der gleichen Temperatur T_1. Verringert man jetzt den Druck über dem Stempel, so dehnt sich das Gas unter Arbeitsleistung aus, indem es den Stempel vor sich herschiebt. Die bei der Ausdehnung um das kleine Volumen dv geleistete Arbeit ist $p\,dv$, wenn p der Druck ist, der bei der Ausdehnung überwunden wird (vgl. S. 14). Bei der Ausdehnung auf das größere Volumen v_2 wird also die Arbeit

$$A_1 = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv$$

geleistet. Diese ist um so größer, je größer der überwu
Druck p ist, sie wird ihren größtmöglichen Wert erreichen.
der Außendruck in jedem Augenblick gleich oder wenigste
unendlich wenig verschieden von dem jeweiligen Gasdru
Innern ist. Um die maximale, bei der Ausdehnung von v_1
zu gewinnende Arbeit zu erhalten, ersetzt man also den (
druck p durch den Innendruck des Gases unter dem Stemp
erhält aus der Gasgleichung $p \cdot v = R T$

$$A_1 = \int_{v_1}^{v_2} \frac{R T}{v} d v.$$

Da das Gas sich innerhalb des großen Wärmereservoirs v
Temperatur T_1 befindet, so bleibt während der Ausdehnu
Temperatur konstant, d. h. die Ausdehnung erfolgt isotherm
die Integration liefert

$$A_1 = R T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Nach dem ersten Hauptsatz ist bei der Ausdehnung des
dem Wärmereservoir eine Wärmemenge Q_1 entzogen worden,
gleich der geleisteten Arbeit ist, also

$$Q_1 = A_1 = R T_1 \ln \frac{v_2}{v_1}.$$

2. Der Kolben werde aus dem Reservoir herausgen
und mit einer für Wärme undurchlässigen Hülle umgeben.
allmähliche Verringerung des auf dem Stempel lastenden A
druckes werde das Gas weiter ausgedehnt, bis es das Volu
einnimmt. Die hierbei geleistete Arbeit sei A_2, gleichzeiti
dem Gas eine ihr gleiche Wärmemenge entzogen und die T
ratur des Gases sinkt auf T_2. Durch die für Wärme un
lässige Hülle ist das Gas gegen einen Wärmeaustausch m
Umgebung geschützt, die Temperaturerniedrigung muß als
ständig der in Arbeit verwandelten Wärme entsprechen. Ei
artiger Vorgang wird eine **adiabatische** ($\alpha\delta\iota\alpha\beta\alpha\acute{\iota}\nu\varepsilon\iota\nu$)
dehnung genannt.

3. Nun wird das Gas in ein Wärmereservoir von der T
ratur T_2 gestellt und wie bei 1. reversibel und isotherm
primiert, bis es ein Volumen $v_4 < v_3$, aber $> v_1$ einnimmt. I

wird von außen die Arbeit $A_3 = R T_2 \ln \frac{v_3}{v_4}$ aufgewendet und die ihr gleiche Wärmemenge $Q_2 = A_3$ dem Wärmereservoir bei T_2 zugeführt.

4. Schließlich wird das Gas wieder in eine für Wärme undurchlässige Hülle gebracht und ähnlich wie bei 2. adiabatisch komprimiert, bis es wieder seine Anfangstemperatur T_1 angenommen hat. Das Volumen v_4, bis zu dem es bei 3. isotherm komprimiert wurde, sei so gewählt, daß die nunmehr folgende adiabatische Kompression auch gleichzeitig zu dem Anfangsvolumen v_1 führt und der Kreisprozeß geschlossen ist. Bei der adiabatischen Kompression 4. ist von außen die Arbeit A_4 geleistet worden.

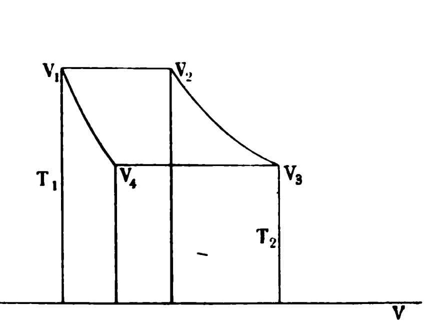


Fig. 1.

Fig. 1 stellt den Carnotschen Kreisprozeß graphisch dar; die Isothermen werden durch die Horizontalen, die Adiabaten durch gegen die v-Achse konvexe Kurven wiedergegeben.

Nach dem ersten Hauptsatz muß die bei dem Kreisprozeß der Umgebung entzogene Wärme gleich der geleisteten Arbeit sein, also

$$Q_1 - Q_2 = A_1 + A_2 - A_3 - A_4.$$

Die bei der adiabatischen Kompression 4. erzeugte Wärme, die das Gas von T_2 auf T_1 erwärmt, ist $= A_4 = c(T_1 - T_2)$, wenn c die vom Volumen unabhängige spezifische Wärme des idealen Gases bedeutet. Denselben Wert besitzt die bei der adiabatischen Abkühlung in 2. verbrauchte Wärme, mithin

$$A_2 - A_4 = 0$$

und

$$Q_1 - Q_2 = A_1 - A_3 = R T_1 \ln \frac{v_2}{v_1} - R T_2 \ln \frac{v_3}{v_4}.$$

Das Volumen v_3 ist durch adiabatische Dilatation aus v_2, v_1 durch ebensolche Kompression aus v_4 entstanden. Mithin gelten für diese Volumina die Gleichungen[1])

[1]) Vgl. z. B. Helmholtz, Vorlesungen 6, 187.

$$\frac{v_3}{v_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{k-1}} \quad \text{und} \quad \frac{v_4}{v_1} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{\frac{1}{k-1}},$$

wenn $k = \frac{c_p}{c_v}$ das Verhältnis der spezifischen Wärmen bedeutet, mithin

$$\frac{v_3}{v_2} = \frac{v_4}{v_1}, \quad \frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3}$$

und

$$Q_1 - Q_2 = R(T_1 - T_2)\, ln \frac{v_2}{v_1}.$$

Um den Nutzeffekt des Kreisprozesses zu erhalten, dividieren wir die geleistete Arbeit $Q_1 - Q_2$ durch die insgesamt zugeführte Wärme Q_1 und erhalten

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2)\, ln \frac{v_2}{v_1}}{R\, T_1\, ln \frac{v_2}{v_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Man erhält also das überraschend einfache Resultat, daß der maximale Nutzeffekt des Carnotschen Kreisprozesses und daher nach den obigen Ausführungen auch der jeder anderen periodisch arbeitenden Maschine der Differenz der absoluten Temperaturen direkt und der Temperatur des ersten Wärmebehälters umgekehrt proportional ist.

Übertragen wir diese Betrachtungen auf chemische Vorgänge. Beim Ablauf jeder chemischen Reaktion tritt eine positive oder negative Wärmetönung auf, die kalorimetrisch gemessen werden kann. Spielt sich der Vorgang im Kalorimeter ohne merkliche Volumenänderung und daher ohne Arbeitsleistung ab, so ist die bei der Reaktion eintretende Änderung der Gesamtenergie des Systems U gleich der kalorimetrisch gemessenen Wärmetönung Q. Verläuft die Reaktion exotherm, so nimmt die Gesamtenergie ab, also

$$-U = +Q \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

wenn die an die Umgebung abgegebene Wärmetönung als positiv bezeichnet wird. Nach dem in der Thermochemie üblichen Verfahren bezeichnet man mit dem großen Buchstaben U die endliche Änderung der Gesamtenergie, die beim Umsatz je eines Moles der bei der Reaktion verschwindenden Stoffe eintritt.

Eine im Kalorimeter von selbst verlaufende Reaktion ist ein
eversibler Vorgang; es ist erfahrungsgemäß niemals möglich,
rch Zuführung der entwickelten Wärmemenge die Reaktion
kgängig zu machen und die Ausgangsstoffe wieder herzustellen.
gegen gelingt es häufig, einen Reaktionsverlauf anzugeben, der
allen seinen Teilen vollständig rückgängig gemacht werden
nn. Ein solcher reversibler Prozeß ist z. B. eine unter Volumen-
größerung vor sich gehende Dissoziation, wie die des Calcium-
bonats, bei der der durch die Reaktion überwundene Außendruck
r um unendlich wenig von dem Dissoziationsdruck im Innern des
gierenden Systems verschieden ist. Durch eine geringe Ver-
hrung des Außendruckes kann man daher die Dissoziations-
dukte wieder vollständig vereinigen.

Bei einem derartig umkehrbaren Reaktionsverlauf wird von
n System durch Überwindung des äußeren Gegendruckes Arbeit
eistet. Diese Arbeit A wird im allgemeinen nicht äquivalent
Änderung der Gesamtenergie U sein, weil ja eine durch einen
eversiblen Vorgang entwickelte Wärmemenge nicht ohne weiteres
lständig in Arbeit umgewandelt werden kann, sondern es wird
ch beim umkehrbaren Reaktionsverlauf neben der Arbeitsleistung
ch eine gewisse positive oder negative Wärmetönung q auftreten
nnen, die nach Helmholtz als die „latente Wärme der Reaktion"
zeichnet wird. Dann ist nach dem Energiegesetz Gleichung (1)
Änderung der Gesamtenergie

$$-U = +Q = A + q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

nn man die nach außen geleistete Arbeit als positiv bezeichnet.

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik lehrt nun, daß
se Arbeitsmenge A, die z. B. geleistet werden kann, wenn
n 1 Mol Calciumcarbonat in 1 Mol Kohlendioxyd und 1 Mol
lciumoxyd sich spalten läßt, für alle möglichen Arten des
aktionsverlaufes die gleiche ist, sofern dieser nur umkehrbar
und sich bei konstanter Temperatur abspielt, daß also die
röße A für jeden chemischen Vorgang gerade so wie die Energie-
derung U — die Wärmetönung Q — einen durch Anfangs-
d Endzustand eindeutig bestimmten Zahlenwert besitzt. Wenn
an nämlich bei gleichem Anfangs- und Endzustand auf dem
nen umkehrbaren Reaktionswege eine größere Arbeitsmenge ge-
nnen könnte als auf einem zweiten ebenfalls umkehrbaren Wege,

[illegible]

[illegible] $A_1 - Q - A_2$ [illegible]

[illegible] A_1 und A_2 [illegible] zur Erinnerung.

[illegible] Arbeitsgröße A [illegible] Annäherung [illegible] Dies wird niemals [illegible] Wärmeentwicklung [illegible] Leistung einer Reaktion [illegible] reversible Vorgänge [illegible] A ist immer nur der maximale Gr[illegible] völlig auszuschließen [illegible] ersten experimentellen Hilfsmittel [illegible] wert. [illegible] kann. [illegible] die Arbeitsfähigkeit [illegible] male überschritten werden [illegible] Helmholtz zweckmäßig als die Änder[illegible] Systems. Diese ist von [illegible] bezeichnet und als [illegible] S. 14 erört[illegible] der freien Energie [illegible] als Maß für die chemischen V[illegible] Gründen von van 't Hoff [illegible] eingeführt worden. [illegible] Verwandtschaftskräfte [illegible]

Welchen Bruchteil [illegible] der Gesamtenergieänderung Q die A [illegible] rung der freien Energie [illegible] ausmacht, läßt sich nicht ohne wei[illegible] angeben, doch stehen [illegible] beide Größen in einer einfachen the[illegible] dynamischen Beziehung [illegible] zueinander und zur Temperatur. Zu[illegible] Ableitung aus dem zweiten Hauptsatz diene der folgende K[illegible] prozeß:

1. Eine Reaktion nach der Gleichung $a + b = c$ besitz[illegible] der Temperatur T die Wärmetönung $+ Q$, d. h. wenn 1 M[illegible] und 1 Mol b sich ohne merkliche Volumen- und Temper[illegible] änderung zu 1 Mol c vereinigen, werden Q Kalorien an die [illegible] gebung abgegeben. Die kleine beim Entstehen und Verschw[illegible] von festen Stoffen auftretende Volumenänderung kann al[illegible] wesentlich vernachlässigt werden. Die Änderung der freien E[illegible] bei der Vereinigung von 1 Mol [illegible] und 1 Mol b zu 1 Mol [illegible] $- A$, es kann also beim Ablauf der Reaktion höchste[illegible]

Arbeit A gewonnen werden. Läßt man nun umkehrbar die Vereinigung bei der Temperatur T vor sich gehen, so wird die Arbeit A gewonnen und die latente Wärme $q = Q - A$ an die Umgebung abgegeben.

2. Das so entstandene Mol x wird um die unendlich kleine Temperatur dT erwärmt.

3. Ein Mol x wird bei der höheren Temperatur $T + dT$ auf umkehrbare Weise in ein Mol a und ein Mol b zerspalten. Hierzu muß eine Arbeitsgröße aufgewendet werden, welche sich von A der Temperaturdifferenz dT entsprechend um die kleine Größe dA unterscheiden wird, also die Arbeitsgröße $A + dA$. Gleichzeitig wird die latente Wärme $q + dq$ der Umgebung entzogen.

4. Schließlich werden a und b um dT abgekühlt und der Kreisprozeß geschlossen.

Die fortlaufende Wiederholung dieser vier Vorgänge stellt eine periodisch arbeitende Maschine dar, deren Leistung in folgendem besteht: Es ist periodisch die Wärmemenge $q + dq$ bei der höheren Temperatur $T + dT$ zugeführt und die Wärme q bei der tieferen Temperatur T an die Umgebung abgegeben worden. Ist $q + dq > q$, so kann die Maschine Arbeit leisten. Es ist also die von außen bei $T + dT$ aufgewendete Arbeit $A + dA$ kleiner als die bei T an die Umgebung abgegebene Arbeit A, und dA ist negativ. Es ist daher die positive Arbeitsgröße $-dA$ geleistet worden.

Nach S. 24 ist das Verhältnis der in einem umkehrbaren Kreisprozeß gewinnbaren Arbeit $(-dA)$ zu der dem System bei der höheren Temperatur zugeführten Wärme $(q + dq)$ gleich dem Verhältnis der Temperaturdifferenz dT zur höheren Temperatur $T + dT$, also

$$-\frac{dA}{q + dq} = \frac{dT}{T + dT}.$$

Unter Vernachlässigung der Differentiale dq und dT gegen q und T und unter Berücksichtigung von Gleichung (2) wird

$$-\frac{dA}{Q - A} = \frac{dT}{T}$$

und

$$A = Q + T\frac{dA}{dT}. \quad \ldots \ldots \quad (3)$$

Dies ist die bekannte Helmholtzsche Gleichung: die Differenz der Änderung der Gesamtenergie und der freien Energie ist gleich dem Produkt der absoluten Temperatur mit dem negativ genommenen Temperaturkoeffizienten der freien Energie.

Diese Helmholtzsche Gleichung gibt die thermodynamischen Bedingungen für die Veränderlichkeit der chemischen Affinität A mit der Temperatur, worauf in Kapitel V näher eingegangen werden soll. Hier sei nur hervorgehoben, daß sie das Berthelotsche Prinzip von der Gleichheit von Affinität und Wärmetönung korrigiert. A und Q sind einander nur gleich, wenn $T \cdot \frac{dA}{dT} = 0$ ist; dies ist der Fall am absoluten Nullpunkt, wofern $\frac{dA}{dT}$ endlich bleibt oder von geringerem Grade, z. B. logarithmisch, unendlich wird, als T Null wird, oder ferner an Temperaturen, bei denen A ein Maximum oder ein Minimum durchläuft, also $\frac{dA}{dT} = 0$ wird. Im allgemeinen werden sich jedoch A und Q um die endliche und häufig beträchtliche Größe $T \cdot \frac{dA}{dT}$ unterscheiden. Die Affinität ist größer als die Wärmetönung, wenn $\frac{dA}{dT} > 0$ ist, also die Affinität mit der Temperatur ansteigt, und kleiner als diese, wenn A mit wachsender Temperatur sinkt. Dementsprechend ist die latente Wärme $q = -T \cdot \frac{dA}{dT}$, die bei umkehrbarem Reaktionsverlauf an die Umgebung abgegeben wird, im ersten Falle negativ, im zweiten positiv. Bei von selbst verlaufenden endothermen Reaktionen, bei denen also Q negativ und A, die treibende Verwandtschaftskraft, positiv ist, muß $\frac{dA}{dT}$ stets > 0 sein, die Affinität also immer mit steigender Temperatur zunehmen.

Drittes Kapitel.

rechnung und Messung der Affinität aus dem Betrage der Umsetzung.

Man teilte früher alle chemischen Reaktionen in zwei Gruppen, genannt „umkehrbare“ und „nicht umkehrbare“ Reaktionen¹). ien letzteren, die welchen die größere Anzahl umfassen, ge- n alle diejenigen, welche bis zum vollständigen Verschwinden Reaktionsteilnehmer verlaufen, z. B. die Vereinigung von serstoff und Sauerstoff zu Wasser bei gewöhnlicher Tempe- r. Die umkehrbaren Reaktionen dagegen führen zu einem hgewicht, bei dem alle in der Reaktionsgleichung vorkommen- Molekülgattungen in endlichen Mengen vorkommen, und lbes daher von beiden Seiten erreicht werden kann, z. B. die inigung von Alkohol und Säure zu Ester und Wasser. Die eren Erfahrungen haben jedoch gezeigt, daß auch die früher nicht umkehrbar bezeichneten Reaktionen nicht vollständig bis Ende verlaufen, sondern ebenfalls nur bis zu einem Gleich- ichtszustand, an dem die bei der Reaktion verschwindenden fe häufig allerdings nur in analytisch nicht mehr nachweisbaren ngen teilnehmen. Da demnach die Unterscheidung zwischen nkehrbaren“ und „nicht umkehrbaren“ Reaktionen nur an die pfindlichkeit unserer Analysiermethoden geknüpft ist, so er- eint es zweckmäßig, sie ganz aufzugeben und den Satz auszu- echen, daß alle chemischen Reaktionen nicht bis zur vollständigen setzung, sondern nur bis zu einem gewissen Betrage verlaufen. vielen Fällen ist es nun möglich, aus diesem Betrage die maxi- e Arbeit zu berechnen, welche die Umsetzung zu leisten im- nde ist.

---

¹) Diese Begriffe sind nicht mit den S. 17 erörterten thermodynami- n Begriffen umkehrbar (reversibel) und nicht umkehrbar (irrever-) zu verwechseln.

I. Reaktionen im homogenen System.

a) Zwischen Gasen.

Wie bereits mehrfach ausgeführt, ist nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik der maximale Grenzwert der Arbeit, die eine chemische Reaktion bei Überwindung äußerer Widerstände zu leisten vermag, unabhängig von dem Wege, auf dem die Umsetzung vor sich geht, sofern dieser nur (im thermodynamischen Sinne) umkehrbar ist. Es genügt daher, für jede Reaktion einen einzigen reversiblen Reaktionsverlauf zu betrachten, selbst wenn derselbe durch das Experiment nicht vollständig realisierbar ist, wenn er nur eine Berechnung der Arbeitsleistung gestattet. Die völlige Reversibilität ist gewährleistet, wenn die während des Ablaufes überwundenen äußeren Kräfte in jedem Augenblick gleich den Affinitätskräften sind, die das Eintreten der Reaktionen veranlassen.

Van't Hoff hat einen solchen umkehrbaren Weg für Reaktionen zwischen Gasen, z. B. für die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserdampf, angegeben:

In einem Kasten seien beliebige Mengen Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf in den beliebigen Konzentrationen c_{H_2}, c_{O_2} und c_{H_2O} bei der Temperatur T enthalten. Unter der Konzentration c sei, wie üblich, das Verhältnis von Menge (in Molen) zum Volumen verstanden. Von den Wänden des Kastens, die reibungslos verschiebbar gedacht seien, sei die eine für H_2 durchlässig, für O_2 und H_2O undurchlässig, eine andere für O_2 durchlässig, für H_2O und H_2 undurchlässig und eine dritte für H_2O, aber nicht für die anderen Gase durchlässig. Die Existenz solcher halbdurchlässigen (semipermeablen) Wände, die eine selektive Durchlässigkeit für einzelne Gase besitzen, ist durch die Erfahrung bewiesen. So ist z. B. Platin und Palladium bei hohen Temperaturen für Wasserstoff durchlässig, für Sauerstoff und andere Gase undurchlässig. Wenn auch bisher Stoffe, die nur für O_2 oder H_2O, aber nicht für andere Gase durchlässig sind, noch nicht bekannt sind, so fällt ihre Auffindung doch durchaus in den Bereich einer möglichen späteren Erfahrung, und ihre Annahme zur Durchführung eines fingierten Prozesses bietet keine prinzipiellen Schwierigkeiten.

Hinter jeder dieser Wände möge sich das Gas, für das die etreffende Wand durchlässig ist, in der gleichen Konzentration nd Temperatur, also auch unter demselben Partialdruck befinden, ie innerhalb des Kastens, ferner mögen die Gasmengen außen nd innen so groß sein, daß sich ihre Konzentrationen bei Zu- ler Abführung von 1 Mol nicht merklich ändern.

Nun verschiebe man die für H_2 durchlässige Wand nach nen um so viel, daß 2 Mole H_2 aus dem Innenraum in den Außen- ɩum geführt werden, und desgleichen die für O_2 durchlässige 'and um so viel, daß 1 Mol O_2 in den Außenraum gepreßt wird. iese Verschiebungen gehen arbeitslos vor sich, da durch sie weder ɩßen noch innen irgend welche Druckunterschiede hervorgerufen erden. Jetzt werden diese beiden Mole H_2 und das Mol O_2 bei ›nstanter Temperatur T so weit expandiert, daß sie die beliebig ›wählten kleineren Konzentrationen c'_{H_2} und c'_{O_2} erreichen. Die ilatation wird umkehrbar ausgeführt, so daß die hierbei geleistete rbeit gleich der maximalen Arbeit ist, die bei der Ausdehnung ›n Gasen gewonnen werden kann. Nach S. 22 ist diese maxi- ale Arbeit für ein Mol eines idealen Gases, das dem Boyle- ay-Lussacschen Gesetz folgt und vom Volumen v auf das rößere Volumen v' ausgedehnt wird, $A = R\,T\,ln\,\frac{v'}{v}\cdot$

Nehmen wir an, daß H_2 und O_2 sich wie ideale Gase ver- alten, so ist die bei Ausdehnung von 2 Mol H_2 und 1 Mol O_2 on der Konzentration c auf die kleinere Konzentration c' in maximo ewinnbare Arbeit

$$A_1 = 2R\,T\,ln\,\frac{c_{H_2}}{c'_{H_2}} + R\,T\,ln\,\frac{c_{O_2}}{c'_{O_2}},$$

a sich die Konzentrationen umgekehrt wie die Volumina verhalten. 'un vereinigt man die beiden Mole H_2 (Konzentration $= c'_{H_2}$) ɩit dem Mol O_2 (Konzentration c'_{O_2}) zu 2 Mol H_2O-Dampf von er Konzentration c'_{H_2O}. c'_{H_2O} ist so gewählt, daß sich Wasser- ampf von dieser Konzentration im Dissoziationsgleichgewicht mit 'asserstoff von der Konzentration c'_{H_2} und Sauerstoff von der Kon- entration c'_{O_2} befindet. Eine solche Konzentration c'_{H_2O} wird es nmer geben, da nach den Ausführungen von S. 29 auch eine sich cheinbar vollständig bildende Verbindung mit einem, wenn auch eringen Rest ihrer freien Bestandteile im Gleichgewicht steht. Im

Falle der Wasserbildung sind allerdings bei nicht zu hohen Temperaturen die Konzentrationen c'_{H_2} und c'_{O_2} der unvereinigt bleibenden Komponenten viel kleiner als die mit ihnen im Gleichgewicht stehende Konzentration c'_{H_2O} des Wasserdampfes.

Diese Vereinigung geht arbeitslos vor sich, sie wird ebensowenig mit einem Gewinn oder Verlust von Arbeit verbunden sein, wie z. B. die Bewegung einer reibungslos auf einer Ebene rollenden Kugel; denn es ist ja die Bedingung eines jeden Gleichgewichtes, daß eine mit den Bedingungen des Systems, in diesem Falle die Konstanz der Temperatur, verträgliche Verschiebung arbeitslos vor sich geht. (Prinzip der virtuellen Verschiebungen.)

Schließlich bringe man die 2 Mole des gebildeten Wasserdampfes von der Konzentration c'_{H_2O} isotherm und reversibel auf die Konzentration c_{H_2O} und vereinige sie mit Hilfe der für Wasserdampf durchlässigen Wand mit dem Inhalte des Kastens. Hierbei wird die Arbeit

$$A_2 = 2\,R\,T\,ln\,\frac{c'_{H_2O}}{c_{H_2O}}$$

gewonnen.

Das Endergebnis dieser Einzelvorgänge ist, daß im Innern des Kastens 2 Mol H_2 von der Konzentration c_{H_2} und 1 Mol O_2 von der Konzentration c_{O_2} verschwunden und dafür 2 Mol. H_2O-Dampf von der Konzentration c_{H_2O} entstanden sind, ohne daß sich außerhalb und innerhalb des Systems irgend welche Konzentrationen oder Temperaturen geändert haben. Da alle Vorgänge streng reversibel verlaufen sind, so ist die insgesamt gewonnene Arbeit:

$$A = A_1 + A_2 = 2\,R\,T\,ln\,\frac{c_{H_2}}{c'_{H_2}} + R\,T\,ln\,\frac{c_{O_2}}{c'_{O_2}} + 2\,R\,T\,ln\,\frac{c'_{H_2O}}{c_{H_2O}}$$

die maximale Arbeit der Reaktion und daher ein Maß für die Affinität, die die Vereinigung von H_2 und O_2 zu H_2O bei den betreffenden Konzentrationen und der Temperatur T herbeiführt.

Eine Umformung dieser Gleichung führt zu einem wichtigen Resultat. Es ist:

$$A = R\,T\,ln\,\frac{c^2_{H_2}\cdot c_{O_2}}{c^2_{H_2O}} + R\,T\,ln\,\frac{c'^2_{H_2O}}{c'^2_{H_2}\cdot c'_{O_2}}\,.$$

Die Größe A muß vom Reaktionswege unabhängig, sie darf nur durch den Anfangs- und Endzustand des Systems bedingt sein; sie darf also in keiner Weise von den willkürlich gewählten Konzen-

trationen c'_{H_2} und c'_{O_2} abhängen, auf welche wir die durch die halbdurchlässigen Wände entfernten Mol H_2 und O_2 gebracht hatten. Daraus folgt, daß $\frac{c'^2_{H_2O}}{c'_{H_2} \cdot c'_{O_2}} = const = K$ sein muß. Welche Größe auch die willkürlich gewählten Konzentrationen c'_{H_2} und c'_{O_2} haben mögen, die Konzentration c'_{H_2O} des Wasserdampfes, die mit c'_{H_2} und c'_{O_2} im Gleichgewicht stehen soll, muß bei gegebener Temperatur T stets die Gleichung $\frac{c'^2_{H_2O}}{c'^2_{H_2} \cdot c'_{O_2}} = K$ erfüllen.

Dieser Satz ist der Ausdruck des zuerst von Guldberg und Waage aus kinetischen Vorstellungen abgeleiteten Massenwirkungsgesetzes, dessen thermodynamischer Beweis im vorstehenden nach van 't Hoff gegeben ist. Die einzige Voraussetzung, die außer den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik zu seiner Ableitung gemacht wurde, ist die Gültigkeit der Gasgesetze für die an der Reaktion teilnehmenden Gase; denn nur unter dieser Annahme kann die bei der Expansion je eines Moles geleistete Arbeit $= R\,T\,ln\,\frac{c'}{c}$ gesetzt werden. Das Massenwirkungsgesetz in seiner einfachen Form gilt daher nur für ideale Gase streng; es ist ebenso wie das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz eine Näherungsformel, der sich die in der Natur vorkommenden Gase mit größerer oder geringerer Genauigkeit anschließen.

Die Affinität des Wasserstoffs zum Sauerstoff, die die Vereinigung dieser Gase zu Wasserdampf hervorbringt, ist also durch den Ausdruck

$$A = R\,T\,ln\,K - R\,T\,ln\,\frac{c^2_{H_2O}}{c^2_{H_2O} \cdot c_{O_2}}$$

gegeben; sie ist für beliebige Konzentrationen c berechenbar, wenn die Gleichgewichtskonstante K der Wasserbildung bzw. der Wasserdampfdissoziation bei der betreffenden Temperatur bekannt ist. Das gleiche gilt für alle Gasreaktionen, deren Teilnehmer mit einiger Annäherung als ideale Gase aufgefaßt werden können. Die allgemeine Formel nimmt, wie man leicht einsehen kann, den Wert an:

$$A = R\,T\,ln\,K - R\,T\,ln\,c_1^{\nu_1} \cdot c_2^{\nu_2} \ldots = R\,T\,ln\,K - R\,T\,\Sigma\,ln\,c^{\nu}.$$

Hierin bedeuten c_1, c_2 . . . die Konzentrationen der an der Reaktion teilnehmenden Gase, ν_1, ν_2 die in der Umsetzungs-

gleichung auftretenden entsprechenden Molekelzahlen; die Summierung der Logarithmen ist so vorzunehmen, daß die bei der Umsetzung entstehenden Stoffe als positiv, die verschwindenden als negativ in Rechnung gesetzt werden müssen; ebenso sind bei der Ausrechnung der Gleichgewichtskonstanten

$$K = \frac{c_1'^{\nu_1} \cdot c_2'^{\nu_2}}{c_3'^{\nu_3} \cdot c_4'^{\nu_4}} \cdot \cdot \cdot$$

die Konzentrationen der entstehenden Stoffe in den Zähler, die der verschwindenden in den Nenner zu setzen. An Stelle der Konzentration c eines Gases kann man auch seinen Partialdruck $p = R\,T.c$ zur Affinitätsberechnung benutzen. Der Zahlenwert von A wird durch den Ersatz von c durch p, wie man leicht sieht, nicht geändert, wohl aber der Wert K bei allen Reaktionen, die von einer Änderung der Molekelzahl begleitet sind.

Sind die Konzentrationen der entstehenden und verschwindenden Stoffe alle gleich 1, so wird:

$$A = R\,T \ln K.$$

Die thermodynamische Bedeutung der Gleichgewichtskonstanten ist also die, daß ihr Logarithmus der maximalen Arbeit proportional ist, die beim Ablauf der Reaktion von der Konzentrationseinheit der verschwindenden Stoffe zur Konzentrationseinheit der entstehenden Stoffe bei konstanter Temperatur gewonnen werden kann.

Gehorchen die an der Umsetzung sich beteiligenden Gase nicht dem Boyle-Gay-Lussacschen Gesetz, sondern einer anderen Zustandsgleichung, so wird die Affinität A durch eine andere Konzentrationsfunktion wiedergegeben. Bei der Ableitung muß in dem Ausdruck

$$A_1 = \int_{v_1}^{v_2} p\,d\,v$$

p aus der betreffenden Zustandsgleichung (z. B. der van der Waalsschen) als Funktion von Temperatur und Volumen eingesetzt werden. Die zahlenmäßige Berechnung der Affinität einer Reaktion ist daher nur möglich, wenn die Zustandsgleichung der Reaktionsteilnehmer empirisch bekannt ist. Die Thermodynamik stellt bloß den Rahmen dar, in den sich die für jeden einzelnen Stoff gültigen Beziehungen zwischen Druck, Volumen und Temperatur einfügen müssen.

Die Messung der chemischen Affinitätskräfte zwischen Gasen ist somit zurückgeführt auf die Bestimmung des Gleichgewichtes, bis zu welchem die Reaktion vor sich geht, also auf dasselbe Prinzip, dessen sich schon die älteren Autoren seit Berthollet bedient haben. Der große Fortschritt, den van 't Hoff angebahnt hat, besteht jedoch darin, daß er die zahlenmäßige Berechnung der Affinität im absoluten Maßsystem aus dem Betrag der Reaktion gelehrt hat.

Die experimentelle Bestimmung des Gleichgewichtes und somit der Affinität ist nur dann ausführbar, wenn sich kein einziger der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe dem analytischen Nachweis entzieht. Da aber erfahrungsgemäß bei gewöhnlicher Temperatur die meisten Gasreaktionen praktisch quantitativ — also bis zu völliger Umsetzung des verschwindenden Stoffsystems — verlaufen, so scheinen dieser Methode Schranken gesetzt. Doch erreicht die Dissoziation einer Verbindung, die bei Zimmertemperatur sehr klein ist, häufig bei erhöhter Temperatur merkliche Beträge, so daß es möglich wird, ihre Gleichgewichtskonstante bei hohen Temperaturen zu bestimmen. Man kann dann nach dem in Kap. V zu besprechenden Verfahren die Gleichgewichtskonstante und Affinität bei beliebigen anderen Temperaturen berechnen.

Die experimentellen Methoden, nach denen das Gleichgewicht zwischen Gasen besonders bei hohen Temperaturen bestimmt werden kann, sind in den letzten Jahren vornehmlich durch Nernst und seine Mitarbeiter bedeutend vervollkommnet worden [1]). Die direkten Methoden lassen sich in zwei Gruppen teilen, nämlich in die statischen und dynamischen.

Das statische Verfahren ist das älteste; das zu untersuchende Gasgemisch wird in einen durch eine indifferente Sperrflüssigkeit abgeschlossenen Raum von konstanter Temperatur eingeschlossen und die Druck- (oder Volumen-)änderung beim Ablauf der Reaktion bestimmt. In dieser Form ist das Verfahren nur für Reaktionen anwendbar, die mit einer Änderung der Molekelzahl vor sich gehen, also vor allem für Dissoziationen. Die Gleichgewichtsbestimmung ist daher gleichzeitig eine schein-

[1]) Vgl. z. B. Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie, 5. Aufl., S. 674 ff. (1907).

bare Bestimmung des Molekulargewichtes und kann nach allen Methoden ausgeführt werden, die zur Molekulargewichtsbestimmung von Gasen dienen. Auf diese Weise sind z. B. die Dissoziationen von Stickstofftetroxyd[1]) und Phosphorpentachlorid[2]) bestimmt worden, von Stickstoffdioxyd in Stickoxyd und Sauerstoff[3]), ferner in neuerer Zeit durch Bodländer und Köppen[4]) die Dissoziation von Schwefeltrioxyd in Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Auch die Dissoziationen der mehratomigen Molekeln (Schwefeldampf, Joddampf) in einfachere Molekeln oder Atome sind durch einfache Dampfdichtegewichtsbestimmungen festgestellt und gemessen worden[5]).

Dissoziiert z. B. eine Molekel M_n in n einfache Atome oder Molekeln, also $M_n \rightleftarrows n\,M$, so kann der Dissoziationsgrad α, d. h. das Verhältnis der zersetzten Molekel M_n zu den vor Beginn der Spaltung vorhandenen, folgendermaßen aus der Dampfdichte berechnet werden: Von 100 insgesamt vor der Spaltung vorhandenen Molekeln sind noch $100\,(1-\alpha)$ unverändert vorhanden; aus den $100\,\alpha$ gespaltenen sind $100\,\alpha \, . \, n$ einfache Molekeln M geworden, die Gesamtzahl aller Molekeln ist also $100\,(1-\alpha) + 100 \, . \, \alpha \, . \, n = 100\,[1+(n-1)\alpha]$. Nach der Avogadroschen Regel verhalten sich die Dampfdichten zweier Gase ceteris paribus umgekehrt wie die im gleichen Volumen befindliche Anzahl ihrer Molekeln. Ist also D die aus dem Molekulargewicht des unzersetzten Gases berechnete, d die tatsächlich gefundene Dampfdichte, so ist

$$\frac{D}{d} = \frac{100\,[1+(n-1)\,\alpha]}{100}$$

und demnach

$$\alpha = \frac{D-d}{(n-1)\,d}.$$

Außer der Dichteänderung kann auch unter Umständen die Farbänderung des Gasgemisches zur Berechnung des Gleichgewichtes benutzt werden; so wird z. B. das farblose Phosphor-

[1]) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24**, 454 (1885); **27**, 606 (1886).
[2]) Cahours, Lieb. Ann. **141**, 42 (1867).
[3]) Richardson, Journ. Chem. Soc. **51**, 397 (1887).
[4]) Zeitschr. f. Elektrochem. **9**, 787 (1903).
[5]) v. Wartenberg, Zeitschr. f. anorg. Chem. **56**, 320 (1907).

pentachlorid bei der Dissoziation gelbgrün, das tiefbraune Stickstofftetroxyd dagegen farblos.

In seltenen Fällen kann es auch gelingen, die statische Methode zur Untersuchung der Gleichgewichtsreaktionen zu benutzen, die ohne Änderung der Molekelzahlen und des Volumens vor sich gehen, nämlich dann, wenn die Reaktion so langsam verläuft, daß nach Einstellung des Gleichgewichts, ev. unter vorheriger Abkühlung die einzelnen Komponenten durch chemische Methoden aus dem Gemisch weggenommen und analysiert werden können, ohne daß sich das Gleichgewicht während dieser Operation verschiebt. Als Beispiel diene die Bildung von Jodwasserstoff aus Jod und Wasserstoff, deren Gleichgewicht von Lemoine[1]) und Bodenstein[2]) durch Absorption des freien J und der gebildeten HJ bestimmt werden konnte. Nach der gleichen Methode untersuchten Nernst und Jost die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff unter Druck[3]).

Alle nach diesen statischen Verfahren ausgeführten Untersuchungen ergaben die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes und daher auch die Möglichkeit, aus der Massenwirkungskonstante K die Affinität zu berechnen.

Ihr absoluter Wert variiert bei den einzelnen Reaktionen zwischen weiten Grenzen. So läßt sich z. B. die Affinität zwischen Jod und Wasserstoff nach der Formel

$$A = R\,T\,ln\,K - R\,T\,ln\,\frac{[HJ]^2}{[H_2][J_2]}$$

berechnen.

Die eckigen Klammern bedeuten die Konzentrationen der betreffenden Molekelgattungen. Nach Bodenstein ist bei der Temperatur des siedenden Schwefels ($T = 273 + 441 = 714^0$)

$$K = \frac{1}{0{,}01984} = 50{,}4.$$

Die Arbeit, die bei der Vereinigung von 1 Mol J_2 und 1 Mol. H_2 von der Konzentration 1 — oder dem Partialdruck $p = R\,T$ — zu 2 Mol HJ von der gleichen Konzentration und Temperatur geleistet werden kann, ist also

---

[1]) Ann. chim. phys. [5] 12, 145 (1877).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 1 (1877).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie 13, 521 (1907).

$$A = R \, . \, 714 \, ln \, 50{,}4 = \frac{R \, . \, 714 \, . \, lg \, 50{,}4}{0{,}4343} = R \, . \, 4450.$$

In absoluten Einheiten ist die Gaskonstante R, die ja die Dimension einer Arbeit hat, $= 8{,}32 \, . \, 10^7$ *erg*, also

$$A = 8{,}32 \, . \, 10^7 \, . \, 4450 = 3{,}7 \, . \, 10^{11} \; erg.$$

Da im calorischen Maße $R = 1{,}985$ *cal* ist, so wird gleichzeitig

$$A = + \, 8820 \; cal.$$

Die Wärmetönung der Reaktion ist negativ, d. h. Jodwasserstoff bildet sich aus den Elementen unter Wärmeabsorption (—6000 *cal* für $H_2 + J_2$ [Dampf] $= 2 \, HJ$). Das Beispiel zeigt also deutlich, welch große Unterschiede zwischen der Wärmetönung (Berthelots Maß der Affinität) und der Arbeitsfähigkeit einer Reaktion bestehen können.

Der allgemeinen Anwendbarkeit der statischen Methode sind aus experimentellen Gründen Grenzen gezogen. Wenn die Messungen einigermaßen genau werden sollen, darf man nicht mit kleinen Gasmengen arbeiten; denn stets sind ja Bestimmungen von Differenzen von Dichte oder Volumen erforderlich $(D - d)$. Demnach müßte man, besonders bei Reaktionen, die weit nach einer Seite verschoben sind, mit großen Gasräumen arbeiten. Schon bei mittleren Temperaturen ist es schwer, diese auf konstanter Temperatur zu erhalten, bei hohen Temperaturen (Rotglut und höher) wird dies fast zu einer experimentellen Unmöglichkeit. Außerdem fehlt es uns an Gefäßmaterialien, die bei hohen Temperaturen genügend dicht halten. Selbst das in neuerer Zeit so vielfach mit Erfolg benutzte Quarzglas wird oberhalb 1000° C für leichter diffundierende Gase, wie Wasserstoff, Helium, Stickstoff usw., durchlässig [1]).

Gerade diese selektive Durchlässigkeit mancher Stoffe kann jedoch nach Löwenstein zur Gleichgewichtsbestimmung gewisser Reaktionen benutzt werden [2]). Erhitzt man z. B. Wasserdampf über 1400°, so tritt eine geringe Dissoziation ein nach der Gleichung $2 \, H_2O = 2 \, H_2 + O_2$. Bringt man in das Innere des Reaktionsraumes ein geschlossenes, luftleer gepumptes Gefäß aus Platin, Palladium oder Iridium, so wird von den drei Reaktionsbestand-

---

1) Berthelot, Compt. rend. de l'acad. des sciences **140**, 1153 (1905).

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **54**, 715 (1906).

teilen nur der Wasserstoff in das Innere dieser Birne hineindiffundieren können, weil das Platin (Palladium, Iridium) für Sauerstoff und Wasserdampf undurchlässig sind. Es wird sich also im Innern dieses Gefäßes ein Druck einstellen, der gleich dem Partialdruck des Wasserstoffs im Reaktionsraume ist, und dieser Druck kann direkt an einem angeschlossenen Manometer abgelesen werden. Die zwischen 1400 und 1700° angestellten Versuche stimmten mit den nach anderen Methoden (s. unten) erhaltenen Werten nahe überein. Nach demselben Verfahren konnte auch die Dissoziation des Chlorwasserstoffs bestimmt werden.

Versagen aus den erläuterten Gründen die statischen Methoden, so können häufig dynamische mit Erfolg benutzt werden. Bei diesen wird das Gasgemisch durch einen Reaktionsraum von der gewünschten konstanten Temperatur geleitet, bei seinem Austritt rasch abgekühlt und dann analysiert. Durch Benutzung großer Gasmengen, also z. B. lange Dauer des Versuches, kann man die analytische Bestimmung sehr kleiner Konzentrationen ermöglichen. Voraussetzung für dieses Verfahren ist, daß sich das Gleichgewicht zwischen den reagierenden Gasen während ihres zeitlich beschränkten Aufenthaltes in dem Reaktionsraum auch wirklich einstellt, und ferner, daß es sich bei ihrem Austritt trotz der Temperaturänderung nicht merklich verschiebt. Um die erste Bedingung zu verwirklichen, muß man den Reaktionsraum möglichst groß wählen und die Gase langsam hindurchstreichen lassen, damit sie möglichst lange im Reaktionsraum bei der hohen Temperatur verweilen. Häufig kann man die Einstellung des Gleichgewichtes durch geeignete feste Katalysatoren (z. B. Pt für die Bildung von H_2O oder SO_3 usw.) beschleunigen.

Da die meisten Gase bei Zimmertemperatur nur unmerklich langsam reagieren, so wird ein Gasgemisch, welches durch Reaktion bei hoher Temperatur entstanden ist, während der Analyse bei Zimmertemperatur seine Zusammensetzung unverändert behalten, falls es diese nicht während der Abkühlungszeit geändert hat. Denn zwischen der im Reaktionsraum zur Einstellung des Gleichgewichtes benutzten Temperatur und der Zimmertemperatur, bei der das Gleichgewicht festgefroren erscheint, muß es Temperaturen geben, bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit eine meßbare Größe besitzt, und diese Temperaturen muß das Gasgemisch während

seiner Abkühlung durchlaufen. Nur wenn es in diesem kritischen Temperaturbereich sehr kurze Zeit verweilt, wird seine Konzentrationsänderung unmerklich bleiben können. Man muß daher für rasche Abkühlung beim Austritt aus dem Reaktionsraum und große Strömungsgeschwindigkeit des Gasgemisches bei Abwesenheit jeglicher Katalysatoren sorgen. Zweckmäßig verwendet man daher als Abzugsrohr für die Reaktionsgase eine gut gekühlte Kapillare.

Zur Prüfung, ob die Zusammensetzung des austretenden und analysierten Gasgemisches wirklich dem Gleichgewicht innerhalb des heißen Reaktionsraumes entspricht, muß man die Anfangskonzentrationen, die Strömungsgeschwindigkeit und die Versuchsdauer möglichst stark variieren. Nur wenn trotz dieser Veränderungen die aus den Analysenergebnissen berechnete Gleichgewichtskonstante ihren Wert behält, darf man diese als richtiges Maß für die Affinität des Vorganges ansehen. Ferner muß das Gleichgewicht von beiden Seiten, d. h. durch Vereinigung der Komponenten und durch Dissoziation der Verbindung, erreicht werden. Bei Reaktionen, die durch feste Katalysatoren stark beschleunigt werden, kann man unter Umständen den großen, nur schwierig auf konstanter Temperatur zu haltenden Reaktionsraum dadurch ersetzen, daß man das Gasgemisch an dem erhitzten Katalysator vorbeistreichen läßt (z. B. an einem glühenden Platindraht). An seiner Oberfläche wird sich das Gleichgewicht rasch einstellen, und da die Abkühlung in einiger Entfernung von dem frei liegenden Draht sehr rasch erfolgt, auch nachher nur wenig verschieben[1]). Ebenso kann der elektrische Lichtbogen, der Funke, jede Art von Flammen oder ein Explosionsraum als Reaktionskammer benutzt werden. Je heißer diese ist, um so rascher wird sich das Gleichgewicht in ihr einstellen, um so größer ist jedoch auch die Gefahr, daß die Abkühlung nicht rasch genug erfolgen kann, besonders da deren Geschwindigkeit durch die mit der Temperatur stark ansteigende Wärmestrahlung verzögert wird.

Die soeben skizzierten Methoden sind in den letzten Jahren besonders im Nernstschen Laboratorium für eine große Reihe von technisch und theoretisch gleich wichtigen Gasreaktionen mit

---

1) Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, 1357 (1906).

folg angewendet worden. Eine vollständige Aufzählung mag terbleiben; hervorzuheben sind die Reaktionen:

$H_2 + O_2 = 2 H_2O$ (Nernst und v. Wartenberg[1]), Löwenstein, l. c., Langmuir l. c.)
$H_2 + Cl_2 = 2 HCl$ (Löwenstein l. c.)
$CO + O_2 = 2 CO_2$ (Nernst und v. Wartenberg[1])
$SO_2 + O_2 = 2 SO_3$ (Bodenstein und Pohl[2])
$CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ (Hahn[3]), Haber und Richardt[4])
$N_2 + O_2 = 2 NO$ (Nernst[5]), Brode[6]), Le Blanc[7]), Grau und Russ[8]), Haber und König[9])
$HCl + O_2 = 2 H_2O + 2 Cl_2$ (Vogel von Falckenstein[10]), Lewis[11])
$N_2 + 3H_2 = 2 NH_3$ (Haber und v. Oordt[12]), Haber und Le Rossignol[13]).

Schließlich sei noch eine ebenfalls von Nernst benutzte Methode zur Berechnung von Gasgleichgewichten erwähnt. Nach der kinetischen Theorie kann man jedes Gleichgewicht als ein dynamisches auffassen, d. h. als einen stationären Zustand, in welchem die Geschwindigkeiten der inversen Reaktionen einander gleich sind. So ist z. B. die Geschwindigkeit v, mit der Stickoxyd nach der Gleichung $2 NO = N_2 + O_2$ zerfällt, gleich der Differenz der eigentlichen Zerfallsgeschwindigkeit $v_1 = k_1 [NO]^2$, vermindert um die Geschwindigkeit $v_2 = k_2 [N_2][O_2]$, mit der es sich aus seinen freien Spaltstücken bildet, also

$$v = k_1 [NO]^2 - k_2 [N_2][O_2].$$

Im Gleichgewicht ist $v = 0$ oder $v_1 = v_2$, also

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 534 (1906).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 373 (1905).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 513 (1903).
[4]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 38, 5 (1904).
[5]) Ebenda 45, 126 (1905).
[6]) Habilitationsschrift, bei Knapp, Halle a. S. 1905.
[7]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 297 (1907).
[8]) Ebenda 13, 573.
[9]) Ebenda 13, 725 (1907).
[10]) Zeitschr. f. physik. Chem. 59, 313 (1907).
[11]) Journ. Amer. Chem. Soc. 28, 380 (1906).
[12]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. 43, 111; 44, 341 (1905)
[13]) Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 2144.

$$\frac{k_1}{k_2} = K = \frac{[N_2][O_2]}{[NO]^2}.$$

Die Gleichgewichtskonstante K ist also durch das Verhältnis der Einzelkonstanten k_1 und k_2 gegeben und aus diesen berechenbar. Erfolgt nun die Einstellung des Gleichgewichtes sehr langsam, so ist es unter Umständen bequemer, die Geschwindigkeiten k_1 des Zerfalles und k_2 der Bildung einzeln zu bestimmen; dies gelingt, wenn man die Reaktion in solcher Entfernung vom Gleichgewicht verfolgt, daß man die Geschwindigkeit der inversen Reaktion praktisch vernachlässigen kann. Auf diese Weise haben Nernst und Jellinek[1]) die Gleichgewichtskonstante der Stickoxydbildung berechnet und in Übereinstimmung mit den direkt beobachteten Werten gefunden.

b) Reaktionen in Lösungen.

Zur Bestimmung der Affinität von Reaktionen in Lösungen können dieselben Überlegungen benutzt werden wie bei den Gasreaktionen. Wiederum ist die Affinität durch die Gleichgewichtskonstante und die Konzentrationen gegeben nach einer Gleichung

$$A = RT \ln K - RT \Sigma \ln c^{\nu},$$

wenigstens dann, wenn die gelösten Stoffe den einfachen van't Hoffschen Gesetzen folgen.

Zum Beweise möge nach den schon S. 30 benutzten Methoden die maximale Arbeit berechnet werden, die bei der Vereinigung von 1 Mol Alkohol und 1 Mol Säure zu 1 Mol Ester und 1 Mol Wasser gewonnen werden kann, z. B. nach der Gleichung:

$$\underset{1}{C_2H_5OH} + \underset{2}{CH_3COOH} = \underset{3}{CH_3COOC_2H_5} + \underset{4}{H_2O}.$$

Man denke sich eine Lösung, die die vier an der Reaktion beteiligten Stoffe in den Konzentrationen c_1, c_2, c_3, c_4 enthält, in einem großen Kasten, der vier reibungslos bewegliche Wände enthält, von denen jede nur für einen einzigen der vier Stoffe durchlässig, für die übrigen und das Lösungsmittel jedoch undurchlässig sei (vgl. S. 30). An der Außenseite dieser halbdurchlässigen Wände befinden sich vier Lösungen, die je einen der vier Stoffe, und zwar denjenigen, für welchen die Wand durch-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 229 (1906).

ssig ist, in der gleichen Konzentration c enthalten, die der treffende Stoff innerhalb des Kastens besitzt. Dann entferne an mit Hilfe der entsprechenden Wände je 1 Mol der Stoffe 1 nd 2 aus der gemeinsamen Lösung und verdünne sie reversibel ei konstanter Temperatur auf die Konzentrationen c_1' und c_2'.

Diese Verdünnung kann z. B. analog der Expansion eines Gases so vorgenommen werden, daß man durch den osmotischen Druck der Lösung einen Stempel treiben läßt, durch den das Lösungsmittel ohne Widerstand eintreten kann, während er für den gelösten Stoff undurchlässig ist.

Jeder gelöste Stoff hat nämlich das Bestreben, in das reine Lösungsmittel, mit dem man seine Lösung überschichtet, hineinzudiffundieren. Eine halbdurchlässige bewegliche Membran von den eben erwähnten Eigenschaften kann diese Diffusion nicht hindern, wenn ihre Bewegung im Sinne fortschreitender Verdünnung der Lösung nicht durch äußere Gegenkräfte aufgehalten wird. Den Druck, durch welchen diese gerade gehemmt wird, bezeichnet man als den osmotischen Druck der Lösung.

Ist der osmotische Druck $= \pi$, so kann beim Verschieben des Stempels um das Volumen dv in maximo die Arbeit $\pi\, dv$, bei der Verdünnung vom Volumen v auf v' die Arbeit

$$A = \int_v^{v'} \pi\, dv$$

eleistet werden.

Verdünnte Lösungen gehorchen nach van't Hoff den ein-chen Gasgesetzen, wenn man für den Gasdruck p den osmotischen ruck π einsetzt; es ist also

$$\pi = \frac{RT}{v} = RT.c.$$

Der osmotische Druck einer Lösung ist also gerade so groß wie r Gasdruck, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn er bei r gleichen Temperatur das gleiche Volumen als Gas erfüllen irde.

Das Volumen v, welches eine Lösung von der Konzentration c nimmt, die 1 Mol des gelösten Stoffes enthält, ist $= \frac{1}{c}$, das tsprechende Volumen einer Lösung von der Konzentration c' $v' = \frac{1}{c'}$, also ist:

$$A = \int_v^{v'} \pi\, dv = \int_c^{c'} R\,T\,c \cdot \frac{-dc}{c^2} = \int_{c'}^{c} \frac{R\,T\,dc}{c} = R\,T ln \frac{c}{c'}.$$

Bei der reversiblen Verdünnung der beiden Mole Alkohol und Säure auf die Konzentration c_1' und c_2' wird also die Arbeit

$$A_1 + A_2 = R\,T ln \frac{c_1}{c_1'} + R\,T ln \frac{c_2}{c_2'}$$

geleistet.

Nun denke man sich diese beiden so verdünnten Mole zu je 1 Mol Ester und 1 Mol Wasser von den Konzentrationen c_3' und c_4' vereinigt. c_3' und c_4' sind so gewählt, daß sie mit den Konzentrationen c_1' und c_2' von Alkohol und Säure im Gleichgewicht stehen; dann geht die Vereinigung arbeitslos vor sich. Schließlich werden die neugebildeten Mole Ester und Wasser auf umkehrbare Weise zu den Konzentrationen c_3 und c_4 konzentriert, z. B. durch Einpressen eines halbdurchlässigen Stempels, der nur das Lösungsmittel hindurchtreten läßt; hierzu muß die Arbeit

$$A_3 + A_4 = R\,T ln \frac{c_3}{c_3'} + R\,T ln \frac{c_4}{c_4'}$$

von außen aufgewendet werden.

Die Umsetzung von 1 Mol Alkohol und 1 Mol Säure zu 1 Mol Ester und 1 Mol Wasser hat also die Gesamtarbeit

$$A = A_1 + A_2 - A_3 - A_4 = R\,T ln \frac{c_3'\,c_4'}{c_1'\,c_2'} - R\,T ln \frac{c_3\,c_4}{c_1\,c_2}$$

geliefert. Da der Vorgang umkehrbar verlaufen ist, so ist A unabhängig von den willkürlich gewählten Konzentrationen c_1' und c_2', d. h.

$$\frac{c_3'\,c_4'}{c_1'\,c_2'} = const = K.$$

Mithin gilt das Massenwirkungsgesetz ebenso wie für Gase auch für verdünnte Lösungen, deren osmotischer Druck den einfachen Gasgesetzen folgt. Gilt für seine Abhängigkeit von der Konzentration eine kompliziertere Zustandsgleichung, was jedenfalls in konzentrierteren Lösungen der Fall ist, so muß diese in den Ausdruck:

$$A = \int_v^{v'} \pi\, dv = \int_{c'}^{c} \frac{\pi\, dc}{c^2}$$

eingesetzt werden, und das Massenwirkungsgesetz enthält eine andere Form [1]).

Auch in Lösungen ist also die Affinitätsmessung auf die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten zurückgeführt; allerdings ist sie nur bei der beschränkten Gruppe von Reaktionen ausführbar, die nicht praktisch vollständig verlaufen, sondern bei einem endlichen Gleichgewicht halten, wie es z. B. die Esterbildung tut. Das bei Gasen benutzte Hilfsmittel, durch geeignete Wahl der Temperatur das Gleichgewicht der Analyse zugänglich zu machen, versagt hier in den meisten Fällen, da ja Lösungen nur innerhalb enger Temperaturgrenzen existieren können.

Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Gleichgewichten in Lösungen.

1. Durch Analyse. Sind am Gleichgewicht alle Komponenten der Reaktion mit meßbaren Konzentrationen beteiligt, so wird man naturgemäß versuchen, diese auf dem üblichen analytischen Wege zu bestimmen. Dieses Verfahren gelingt jedoch nur in den seltensten Fällen, weil die Analysenmethode — sei es Titration oder Ausfällung — den zu bestimmenden Stoff aus dem Reaktionsgemisch entfernt, damit das Gleichgewicht verschiebt und zu seiner Neubildung Veranlassung gibt. Nur wenn diese sehr langsam erfolgt, kann daher die Bestimmung den richtigen Wert ergeben. Ionenreaktionen in wässeriger Lösung verlaufen jedoch stets zu rasch, als daß ihre Gleichgewichte auf analytisch-chemischem Wege festgestellt werden könnten. Daher ist diese Methode auf die Bestimmung einiger organischer Gleichgewichte, wie der Esterbildung, ferner einiger Oxydations-Reduktionsreak-

---

[1]) Vgl. Jahn, Zeitschr. phys. Chem. 37, 490 u. Nernst, ebenda 38, 487 (1901). van Laar hat neuerdings betont, daß eine andere Form der Gleichgewichtsbedingung „thermodynamisch exakter" wäre (6 Vorträge über das thermodynamische Potential, Braunschweig, 1906, z. B. S. 86). Dies ist nicht richtig; denn thermodynamisch sind alle Formen, die mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes aus einer bestimmten Zustandsgleichung abgeleitet sind, gleichwertig. van Laar benutzt an Stelle des van 't Hoffschen Gesetzes die van der Waalssche Gleichung und gelangt daher bei konzentrierten Lösungen zu einem höchstens „empirisch" exakteren Resultat.

$$\frac{\varkappa}{\eta} = \lambda, \text{ so wird } \lambda = k \cdot \frac{c}{\eta}.$$

$\frac{c}{\eta}$ wäre $= 1$, wenn der gesamte gelöste Elektrolyt in seine Ionen gespalten wäre. Ist die Dissoziation unvollständig, so ist $\frac{c}{\eta} < 1 = \alpha$; α bezeichnet dann den Dissoziationsgrad. Erfahrungsgemäß nähert sich λ für jeden Elektrolyten mit wachsender Verdünnung einem konstanten Grenzwert λ_{max}. Dieser wird nach obiger Gleichung erreicht, wenn der Dissoziationsgrad α mit steigender Verdünnung nicht mehr wachsen kann, sondern seinen maximalen Wert 1 annimmt. Daraus folgt $\lambda_{max} = k$, und $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{max}}$. Der Quotient des Äquivalentleitvermögens λ einer Elektrolytlösung durch den Grenzwert λ_{max} des Äquivalentleitvermögens desselben Elektrolyten bei unendlicher Verdünnung gibt den Dissoziationsgrad an. Die von Arrhenius gefundene Übereinstimmung der α-Werte, die nach dieser Methode und durch Molekulargewichtsbestimmungen (siehe S. 46) berechnet wurden, bildet eine der Hauptstützen der Dissoziationstheorie.

Die elektrolytische Dissoziation ist als eine unvollständig verlaufende chemische Reaktion im homogenen System aufzufassen, daher ist ihre Triebkraft bzw. die Affinität der Ionen aus der Gleichgewichtskonstante zu berechnen. Ostwald hat zuerst das Massenwirkungsgesetz auf die Dissoziation binärer Elektrolyte angewendet. Bedeutet c_0 die Gesamtkonzentration des gelösten Elektrolyten, c die Ionenkonzentration, so gilt für einen binären Elektrolyten, z. B. für die Dissoziation $NaCl = Na^{\cdot} + Cl'$:

$$\frac{c^2}{c_0 - c} = k.$$

Betrachten wir ein Mol eines Elektrolyten, das in v Litern aufgelöst ist, so wird $c_0 = \frac{1}{v}$; ist α der Dissoziationsgrad, so ist $c = \frac{\alpha}{v}$. Mithin wird

$$\frac{\alpha^2}{v^2} \cdot \frac{v}{1 - \alpha} = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha) v} = k.$$

Diese Gleichung heißt das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz; e ist quantitativ allerdings fast nur für schwache Elektrolyte, h. solche, die nur zu einem kleinen Bruchteil in ihre Ionen espalten sind, bestätigt worden, z. B. für alle organischen Säuren nd Basen. Für starke Elektrolyte, nämlich die starken an-ganischen Säuren und Basen und alle Salze gilt das Massen-irkungsgesetz in seiner einfachen Form nicht, wahrscheinlich eil seine Vorbedingung, die Gültigkeit der einfachen van't Hoff-hen Gesetze, nicht exakt erfüllt ist[1]). Für schwache Elektro-te dagegen drückt $RTlnk$ die Arbeit aus, die bei der völligen paltung eines Moles in einer einfach normalen Lösung gewonnen erden kann. Da k erfahrungsgemäß stets < 1 ist, so ist diese rbeit negativ, d. h. eine normale Lösung der freien Ionen ist bei hwachen Elektrolyten nicht beständig, sondern es tritt Ver-nigung zu ungespaltenen Molekeln ein.

Alle chemischen Wirkungen der Säuren beruhen auf den eaktionen ihrer freien Wasserstoffionen, und ebenso die der asen auf der Wirkung der Hydroxylionen. Eine Säure oder ine Base besitzen daher eine um so stärkere „Avidität" (vgl. S. 8), e leichter sie in ihre Ionen zerfallen. Daher ist k, oder besser $RTln\ k$, das exakte Maß für die Avidität von Säuren und Basen, nd das Problem, mit dem sich Thomsen und Ostwald be-chäftigt haben, hat durch die Dissoziationstheorie seine einfache nd zahlenmäßige Lösung gefunden.

In Mischungen von Salzen mit Säuren oder Basen kann man lie Konzentration der freien $H^{\cdot}$- oder OH'-Ionen nicht ohne weiteres aus dem Leitvermögen berechnen, weil dieses ja durch lie Anzahl sämtlicher in der Lösung gegenwärtiger Ionen und hre Beweglichkeit bedingt ist. Man müßte von der Gesamtleit-fähigkeit der Lösung die den anderen Ionen zukommenden Be-träge abziehen, und diese sind meistens nicht bekannt; aber selbst wenn sie bekannt wären, würde dieses subtraktive Verfahren wohl zu ungenau sein. In vielen Fällen kann man jedoch aus den katalytischen Fähigkeiten der $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen ihre Konzen-ration berechnen. Wie die Erfahrung lehrt, vermögen nämlich Säuren und Basen eine größere Zahl von Reaktionen, an denen

[1]) Vgl. z. B. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte. hrenssche Sammlung chem. techn.-Vorträge, Stuttgart 1905.

sie selbst nicht teilnehmen, in ihrem Abläufe zu beschleunigen, und zwar proportional ihrem Gehalt an freien $H^{\cdot}$- bzw. OH'-Ionen, also nach Maßgabe ihrer „Stärke“ oder „Avidität“. Aus der Geschwindigkeit dieser Reaktionen bei Gegenwart der zu analysierenden Lösung kann dann die Konzentration der katalysierenden Ionen berechnet werden; allerdings muß die betreffende Reaktion durch eine bekannte $H^{\cdot}$- oder OH'-Konzentration „geeicht“ werden. Zur Bestimmung von $H^{\cdot}$-Ionen auf diesem Wege eignen sich die Inversion des Rohrzuckers[1]), die Verseifung von Estern[2]), die Spaltung des Diazoessigesters[3]).

Zur Bestimmung von OH'-Ionen: Die Verseifung von Estern, die Kondensation von Aceton zu Diacetonalkohol[4]).

Besondere Bedeutung besitzen diese Methoden zur Bestimmung sehr kleiner Konzentrationen von $H^{\cdot}$ oder OH', wie sie z. B. in den hydrolysierten Lösungen von Neutralsalzen vorkommen. Bekanntlich ist auch Wasser zu einem wenn auch geringen Bruchteil in seine freien Ionen gespalten, nach der Gleichung $H_2O = H^{\cdot} + OH'$; es gilt daher die Beziehung:

$$K = \frac{[H^{\cdot}][OH']}{[H_2O]} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (1)$$

Da in reinem Wasser wie in verdünnten Lösungen die Konzentration $[H_2O]$ des ungespaltenen Wassers nahezu die gleiche ist, so ist auch das Produkt $K.[H_2O]$ konstant und wir erhalten $K_1 = [H^{\cdot}][OH']$.

Der Zahlenwert von K_1 ist bei $25^0 = 1.10^{-14}$.

Löst man in dem Wasser ein Neutralsalz AB auf, das in die Ionen A' und $B^{\cdot}$ gespalten ist, so werden diese Ionen sich ihrerseits mit den Ionen des Wassers zum Teil zu den ungespaltenen Molekeln AH (Säure) und BOH (Base) vereinigen, und es werden, wenn wir für die Spaltung der Säuren und Basen die Gültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes annehmen, die Gleichungen

$$\frac{[A'][H^{\cdot}]}{[AH]} = K_2 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (2)$$

und

$$\frac{[B^{\cdot}][OH']}{[BOH]} = K_3 \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

---

1) Vgl. z. B. Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 226 (1882).
2) J. Walker, ebenda 4, 319 (1889).
3) Bredig und Fraenkel, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 525 (1905).
4) Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33, 129 (1900).

1. **Einfache Dissoziationen.** Wie groß ist z. B. bei der Temperatur T die Affinität zwischen festem Calciumoxyd CaO und gasförmigem CO_2 vom Partialdruck P, oder welche Arbeit kann bei der Vereinigung je eines Moles dieser beiden Stoffe in maximo geleistet werden?

Nach den Untersuchungen von Debray, Horstmann, Le Chatelier und anderen entspricht der umgekehrte Vorgang, d. h. die Dissoziation eines festen Stoffes in ein oder mehrere Gase durchaus der Verdampfung einer Flüssigkeit. Bei einer bestimmten Temperatur schreitet die Dissoziation oder die Verdampfung nur so lange fort, bis ein bestimmter Gasdruck erreicht ist; dann herrscht Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Aggregatzuständen. Dieser Gleichgewichts- oder Sättigungsdruck wächst mit steigender Temperatur; er ist nur von dieser, nicht aber von der Menge des festen Stoffes oder der Flüssigkeit abhängig.

Will man die Vereinigung von festem CaO und gasförmigem CO_2 (Partialdruck P) unter maximaler Arbeitsleistung vor sich gehen lassen, so bringt man zunächst das Mol Kohlendioxyd bei konstanter Temperatur T auf umkehrbare Weise von seinem Anfangsdruck P auf denjenigen Druck p, welcher gleich dem Dissoziationsdruck des Calciumcarbonats bei der gleichen Temperatur ist. Hierbei wird, falls wir für CO_2 die Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes annehmen, die Arbeit $RT ln \frac{P}{p}$ geleistet. Diese Arbeit ist positiv, d. h. wird von dem System nach außen abgegeben, wenn $P > p$ ist. Nunmehr denkt man sich das Mol CO_2 vom Dissoziationsdruck p mit 1 Mol des festen CaO zu 1 Mol des festen $CaCO_3$ vereinigt. Da End- und Ausgangsstoffe miteinander im Gleichgewicht stehen, so dürfte hierbei weder Arbeit geleistet noch aufgewendet werden, wenn nicht gleichzeitig eine starke Volumenänderung beim Verschwinden des Gases eintreten würde. Vernachlässigt man die geringe Volumenänderung der festen Stoffe gegenüber der des Gases, so ist die Gesamtvolumenänderung $= -v$, wenn v das Molekularvolumen des CO_2 beim Druck p und der Temperatur T bedeutet. Die vom System hierbei geleistete Arbeit ist also $= -p \cdot v = -RT$. Da der ganze Vorgang umkehrbar verlaufen ist, so ist die geleistete Arbeit von dem willkürlich gewählten Reaktionsverlauf unabhängig und gleich der maximal möglichen Arbeit

$$A' = + RT \ln \frac{P}{p} - RT.$$

Bei diesem Vorgang hat sich das Gesamtvolumen aller beteiligten Stoffe um die Größe V, das Volumen des Gases bei der Temperatur T und dem Druck P vermindert, wobei die Arbeit PV geleistet worden ist. Wäre die Reaktion bei konstantem Volumen verlaufen, so hätte sie also die Arbeit $PV = RT$ mehr leisten können. Da wir nach S. 15 die Affinität durch die Arbeitsleistung bei konstantem Volumen messen, so ist die Affinität der Reaktion gegeben durch die Größe

$$A = + RT \ln \frac{P}{p}.$$

Ist $P > p$, d. h. größer als der der Temperatur T entsprechende Dissoziationsdruck der $CaCO_3$, so ist die Vereinigungsaffinität $A > 0$ und es tritt bei dieser Temperatur Verbindung von CaO und CO_2 ein; ist $P < p$, so ist A negativ, also die Dissoziationsaffinität $-A$ positiv, und es tritt spontane Zersetzung des $CaCO_3$ ein. Ist $P = p$, so ist die Affinität Null, d. h. CO_2 und CaO befinden sich miteinander im Gleichgewicht.

Es ist gewöhnlich üblich, mit der Affinität von Gasen schlechtweg die Affinität zu bezeichnen, die sie bei Atmosphärendruck gegen die betreffenden festen Stoffe besitzen. Dann ist $P = 1$ und

$$A = - RT \ln p.$$

Die Temperatur T, bei der der Dissoziationsdruck Atmosphärendruck erreicht, also ebenfalls $= 1$ wird, wird auch „Umwandlungspunkt" oder „Dissoziationstemperatur" bezeichnet. Er entspricht dem gewöhnlichen Siedepunkt von Flüssigkeiten und ist seiner Definition nach von der jeweiligen Größe des Atmosphärendruckes abhängig.

Entstehen oder verschwinden bei der Dissoziation oder der umgekehrten Vereinigung nicht ein, sondern mehrere (n) Gasmolekeln, wie bei der Reaktion $NH_3 + HCl = NH_4Cl$ (fest), ($n = 2$), so ist, wie sich leicht beweisen läßt, die Affinität der Vereinigung $A = -nRT \ln p$, falls p den Partialdruck jedes einzelnen Dissoziationsproduktes im Gleichgewicht bedeutet.

2. **Reaktionen zwischen beliebig vielen festen und gasförmigen Stoffen.** Auch für den allgemeinsten Fall derartiger heterogenen Reaktionen läßt sich die Affinität aus dem Betrag der

Reaktion ausrechnen, falls die Zustandsgleichung der beteiligten Gase bekannt ist. Die Berechnung möge an dem jüngst von Haber und Fleischmann[1]) und Moldenhauer[2]) untersuchten Beispiel der Reaktion $2\,MgCl_2 + O_2 = 2\,MgO + 2\,Cl_2$ durchgeführt werden, unter der Annahme, daß sowohl Sauerstoff wie Chlor sich wie ideale Gase verhalten.

Die Frage lautet: Wie groß ist die maximale Arbeit, die bei der Umsetzung von 2 Molen Magnesiumchlorid mit einem Mol Sauerstoff vom Partialdrucke P zu 2 Molen Magnesiumoxyd und 2 Molen Chlor vom Partialdruck P' geleistet werden kann?

Wie jede Reaktion, wird auch diese nicht ganz vollständig verlaufen, sondern bei einem Gleichgewicht Halt machen, an welchem die Gase O_2 und Cl_2 die Partialdrucke p und p' besitzen mögen. Bringt man nun 1 Mol O_2 isotherm und reversibel von seinem Anfangsdruck P auf diesen Gleichgewichtsdruck p, so gewinnt man die Arbeit $RTln\frac{P}{p}$. Bei der Umsetzung dieses Moles O_2 mit 2 Molen des festen $MgCl_2$ zu 2 Molen festen MgO und 2 Molen Cl_2 vom Partialdruck p' wird nur eine Arbeit geleistet, die der Volumenänderung entspricht, nämlich $2p'v' - pv = RT$, wenn v und v' die Molekularvolumina der Gase bei den Drucken p und p' bedeuten. Bringt man jetzt isotherm und reversibel die neu entstandenen Mole Cl_2 auf den Partialdruck P', so gewinnt man die Arbeit $2\,RTln\frac{p'}{P'}$.

Die gesamte geleistete Arbeit ergibt sich durch Addition dieser drei Größen. Da aber die Reaktion unter Vergrößerung des Volumens um ein Molvolumen Gas vor sich gegangen ist, so muß sich die Affinität A, d. h. die Arbeit, die bei konstantem Volumen geleistet werden kann, von dieser Summe um die Größe RT unterscheiden. Es ist also

$$A = RTln\frac{P}{p} + 2\,RTln\frac{p'}{P'} = RTln\frac{p'^2}{p} - RTln\frac{P'^2}{P}.$$

Ebenso wie auf S. 33 läßt sich aus der Unabhängigkeit der Affinität A vom Reaktionswege beweisen, daß der Quotient $\frac{p'^2}{p}$

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **51**, 336; **52**, 127 (1906).
[2]) Ebenda **51**, 369.

geschmolzen. Dann entspricht die Niveaudifferenz der eterflüssigkeit der Tension des Stoffes in *a*.

findet sich der entstehende Dampf bei Temperaturen, die mit Flüssigkeit gefülltes Manometer erreichbar sind, oberines Sättigungsdruckes, so ist eine direkte Druckmessung ıgängig. Kennt man jedoch das Volumen und die Tem- des Reaktionsraumes, so kann man aus der analytisch ıbaren Menge des Dampfes seinen Druck berechnen[1]). Allerürfte dieses Verfahren nicht sehr genau sein.

r der Teil des Gefäßes, in welchem sich die festen Re- ›estandteile befinden, braucht auf der konstanten Versuchstur gehalten zu werden. Die Temperatur des Mano- und der übrigen Teile des Apparates ist gleichgültig, esetzt, daß sie hoch genug ist, um eine etwaige Kondenes abdissoziierten Gases zu verhüten.

ch dieser Methode sind z. B. die Dissoziationsspannungen ›ten kristallwasserhaltigen Salze bestimmt worden[2]), ferner moniakdrucke vieler Ammoniakate[3]). Zu beachten ist, Dampfdruck eines Hydrates davon abhängig ist, welches rmere Hydrat aus ihm entsteht, ob also z. B. $CuSO_4 . 5 H_2O$ $)_4 . 3 H_2O + 2 H_2O$ oder in $CuSO_4 + 5 H_2O$ sich spaltet. sprechend ist auch die Affinität dieser Vorgänge eine verıe.

i hohen Temperaturen stellen sich diesem statischen Ver- erhebliche experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Mit ı aus Glas kann man natürlich nur unterhalb von dessen ıungspunkt arbeiten, und muß bei höheren Temperaturen aus Porzellan oder Quarzglas verwenden und mit diesen nometer luftdicht verbinden. Doch dürfte es kaum mögı, ein Material zu finden, das oberhalb 1000° vollständig t ist, so daß diese Temperatur wohl als obere Grenze für e Druckmessungen anzusehen ist.

s Tensimeter in seiner gewöhnlichen Form ist nur zur g von Dissoziationsspannungen geeignet, die den Betrag

---

Z. B. Pélabon, Dissoziation des Quecksilberoxydes. Compt. l'acad. des sciences 128 (1899).

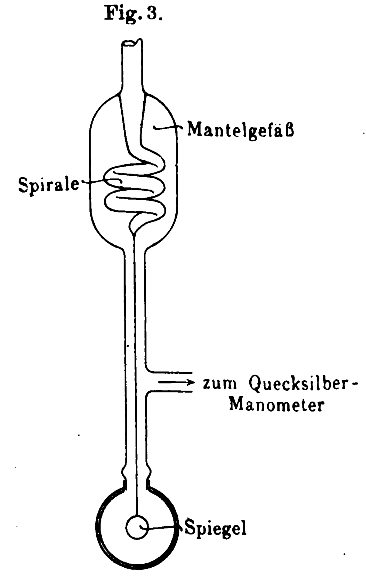
Literatur vgl. Landolt-Börnstein, Physik.-chem. Tabellen, S. 149.

Vgl. de Forcrand, Ann. de chim. et de phys. [7] 28, 545 (1903).

von einer Atmosphäre nicht wesentlich überschreiten. Für höhere Drucke kann man sich eines mechanischen Manometers bedienen, oder man kann die Kompression eines in einer Kapillare durch eine Sperrflüssigkeit (Quecksilber) abgeschlossenen Luftvolumens zur Druckmessung benutzen. Beide Methoden sind von G. N. Lewis zur Messung der Dissoziation des Silberoxyds mit Erfolg verwendet worden[1]).

Eine weitere Schwierigkeit entsteht, falls das bei der Dissoziation sich bildende Gas die Manometerflüssigkeit angreift, wie z. B. Chlor das Quecksilber. In diesem Falle können die elastischen Eigenschaften des Glases, das wohl gegen alle bekannten Gase indifferent ist, zur Druckmessung dienen. Solche Glasmanometer sind von Ladenburg und Lehmann[2]) und neuerdings von Johnson[3]) konstruiert worden. Besonders das letzte scheint für Messungen bei beliebigen Temperaturen geeignet zu sein; es kann aus Jenaer Glas oder Quarzglas geblasen werden. Wie Fig. 3 zeigt, besteht es aus einer senkrecht zu ihren Windungen aufgehängten flachen Spirale, die unten an einem Dorn einen Spiegel trägt. Die Spirale ist oben an das Reaktionsgefäß angeschmolzen und vor Beginn des Versuches evakuiert; sie hängt in einem Mantelgefäß, welches gleichfalls auf beliebige Drucke evakuiert werden kann. Der Spiegel nimmt eine mit Fernrohr und Skala abzulesende Nullage ein, wenn der Druck innen und außen der gleiche ist. Durch Regulierung des Druckes im Außengefäß kann man die Nullstellung für jeden Innendruck einstellen und den letzteren daher an dem äußeren Manometer ablesen.

Fig. 3.



[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 449 (1906).
[2]) Verh. d. deutsch. physik. Gesellsch. 8, 20 (1906).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 457 (1908).

Bei sehr hohen Temperaturen muß man das statische rfahren durch ein dynamisches ersetzen[1]). Eine abgewogene enge der festen Reaktionsbestandteile wird auf eine bestimmte mperatur erhitzt und ein Strom des bei der Reaktion entstehenn Gases oder Gasgemisches von bekanntem Partialdruck herergeleitet. Aus der eintretenden Gewichtszu- oder abnahme sieht man, in welcher Richtung die Reaktion bei der gewählten emperatur vor sich geht. Durch Variation der Temperatur ann man diejenige finden, bei der weder eine Gewichtszu- noch ne -abnahme eintritt, bei der also das Reaktionsgemisch im leichgewicht ist. Oder man kann den Partialdruck des übereleiteten Gases und die Zusammensetzung des Gasgemisches bei onstanter Temperatur ändern, bis wiederum Gewichtskonstanz ingetreten ist. An Stelle der Gewichtsänderung der festen Stoffe kann auch Druck- oder Konzentrationsänderung des Gasstromes Gegenstand der Beobachtung werden. Ferner kann man auch aus dem Betrage dieser Änderung, bis zu welchem sich ein indifferenter Gasstrom mit den Dissoziationsprodukten belädt, den Dissoziationsdruck berechnen[2]). Alle diese Methoden werden jedoch durch die Langsamkeit, mit der die Reaktionen zwischen festen und gasförmigen Stoffen sehr häufig vor sich gehen, erschwert; außerdem sind sie wiederum nur zur Messung kleiner Dissoziationsdrucke anwendbar.

Die Schwierigkeiten, die bei der Messung von Dissoziationsdrucken zu überwinden sind, sind also besonders bei hohen Temperaturen häufig recht groß. Trotzdem wird und muß es der fortschreitenden experimentellen Technik gelingen, sie zu überwinden; denn die Kenntnis dieser heterogenen Gleichgewichte erschließt uns die Affinitätskräfte, die die wichtigsten chemischen Elemente zueinander besitzen, z. B die Metalle zum Sauerstoff und zu den Halogenen.

Die Oxydation eines Metalles, z. B. eines zweiwertigen Metalles Me nach der Gleichung $2\,Me + O_2 = 2\,MeO$, verläuft wie alle Reaktionen nicht vollständig, sondern nur bis zu einem Gleich-

[1]) Vgl. z. B. Brill, Dissoziation der Erdalkalicarbonate. Zeitschr. f. anorg. Chem. **45**, 275 (1905).

[2]) Isambert, Finkelstein, Dissoziation des Baryumcarbonats. Compt. rend. de l'acad. **86**, 332, 1878; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **39**, 1585 (1905).

gewicht, bei dem allerdings der Sauerstoff in der Regel nur mit einem unmerklich kleinen Partialdruck beteiligt ist; das Metalloxyd besitzt also bei jeder Temperatur eine wenn auch sehr kleine Dissoziationsspannung. Da das Metalloxyd aus den Elementen unter Wärmeentwickelung entsteht, so wird sein Zerfall durch Temperaturerhöhung begünstigt (s. S. 28), und die Dissoziationsspannung wächst mit steigender Temperatur, bis sie schließlich einen meßbaren Wert annimmt. Bis jetzt sind allerdings nur die Zersetzungsdrucke edler Metalle, nämlich die des Platins [1]), Palladiums [2]), Silbers [3]) und Quecksilbers [4]) gemessen worden. Da die Affinitäten der unedleren zum Sauerstoff größer sind, so müssen ihre Dissoziationstemperaturen wesentlich höher liegen. Tatsächlich sind sie so hoch, daß sie sich bis jetzt der direkten experimentellen Bestimmung entziehen. Doch dürfte es im allgemeinen stets Wege geben, auf denen man auch diese Affinitäten der Berechnung zugänglich machen kann, indem man sie an solche Reaktionen koppelt, deren Affinitäten ihrerseits meßbar sind.

Die Affinität eines Metalles zum Sauerstoff kann dadurch ermittelt werden, daß man sein Oxyd mit einem Reduktionsmittel reduziert, dessen Affinität zum Sauerstoff seinerseits bekannt ist. Dieses Verfahren möge an folgendem Beispiel erläutert werden [5]).

Erfahrungsgemäß können bei hohen Temperaturen alle unedlen Metalle durch Kohle reduziert werden, nach der Gleichung

$$MeO + C = Me + CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

und die Technik macht bei der hüttenmännischen Darstellung der Metalle von dieser Reaktion den ausgiebigsten Gebrauch. Doch führt auch diese Reaktion bei einer jeden Temperatur nur bis zu einem Gleichgewichtsdruck des Kohlenoxyds und die Reduktion geht nur quantitativ vor sich, wenn das entstehende CO stets fortgeschafft wird. Bezeichnet p_1 den Gleichgewichtsdruck

---

[1]) L. Wöhler, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 836 (1905); 12, 781 (1906).

[2]) L. Wöhler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 46, 323 (1905).

[3]) G. N. Lewis, Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 449 (1906).

[4]) Pélabon, Compt. rend. de l'acad. 128 (1899).

[5]) Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 833 (1902); vgl. auch Nernst, Lehrb. der theor. Chem., 5. Aufl., S. 696.

der Temperatur T, so ist die Affinität dieser Reaktion (1), zu CO von Atmosphärendruck führt (vgl. S. 53 u. 54):

$$A_1 = RT \ln p_1.$$

ie Reduktion findet nur statt, wenn $A > 0$, also $p_1 > 1$ ist.

Man kann diese Reduktion sich zerlegt denken in die beiden eilvorgänge

$$MeO = Me + {}^1/_2 O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

nd

$${}^1/_2 O_2 + C = CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Werden die Affinitäten der Vorgänge (2) und (3) pro Mol O_2 mit A_2 und A_3 bezeichnet, so ist demnach $A_1 = {}^1/_2 A_2 + {}^1/_2 A_3$.

A_2, die Affinität der Metalloxydbildung aus den Elementen, ist daher berechenbar, wenn A_1 und A_3 bekannt sind.

Man könnte daran denken, die Größe A_3, die Affinität der Kohlenstoffoxydation, zu bestimmen, indem man das Gleichgewicht feststellt, bis zu dem sich Kohlenoxyd in Kohlenstoff und Sauerstoff spaltet. Da diese Dissoziation jedoch auch bei den höchsten erreichbaren Temperaturen noch nicht merklich ist, so müssen wir auch A_3 indirekt berechnen, und diese Berechnung ist bereits nach dem vorliegenden Beobachtungsmaterial ausführbar.

Wenn Kohlenstoff verbrennt, so entsteht neben Kohlenoxyd gleichzeitig Kohlendioxyd. Beide Oxydationsprodukte sind mit ihren freien Bestandteilen, dem Kohlenstoff und Sauerstoff, durch von der Temperatur abhängige Gleichgewichtsbedingungen verknüpft. Einerseits ist nämlich das Kohlendioxyd bis zu einem bestimmten Betrage in Sauerstoff und Kohlenoxyd gespalten, nach der Gleichung

$$CO_2 = CO + {}^1/_2 O_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

und zweitens ist Kohlenoxyd stets dissoziiert in Kohlendioxyd und Kohlenstoff nach der Gleichung

$$2\,CO = C + CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Durch Addition der Gleichungen (4) und (5) ergibt sich $CO = C + {}^1/_2 O_2$, so daß die Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxyd als das Ergebnis der beiden einzelnen inversen Reaktionen (4) und (5) aufgefaßt werden kann. Bezeichnen wir die Affinitäten von (4) und (5) mit A_4 und A_5, so wird die vorher unbekannte, nicht direkt meßbare Affinität ${}^1/_2 A_3 = -{}^1/_2 A_4 - A_5$.

la bei ihnen der Partialdruck des entstehenden Kohlenoxyds nicht bekannt war.

An Stelle des Kohlenstoffs kann man zur Reduktion des Metalloxyds auch jeden anderen Stoff benutzen, dessen Affinität zum Sauerstoff bekannt und größer als die des Metalles ist. Besonders geeignet dürfte hierzu der Wasserstoff sein, da die Reaktion $MeO + H_2 = Me + H_2O$ bei vielen Metallen zu den sogenannten „umkehrbaren" gehört, d. h. zu einem Gleichgewicht führt, an dem alle Reaktionsteilnehmer mit endlichen Konzentrationen beteiligt sind. Quantitativ untersucht ist das Gleichgewicht bisher allerdings nur in der klassischen Arbeit von Deville[1]) und später von Preuner[2]) über die umkehrbare Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen.

Berechnet man aus den Preunerschen Versuchen die Affinität des Eisens zum Sauerstoff, so erhält man eine vorzügliche Übereinstimmung mit dem oben abgeleiteten Werte. Bezeichnet man die Affinität der Reaktion

$$FeO + H_2 = Fe + H_2O\,^{3)} \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

mit A_1 und die der Wasserdampfdissoziation

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

mit A_2, so erhält man die Affinität A_3 der Reaktion

$$2\,FeO = Fe + O_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (3)$$

$$A_3 = 2\,A_1 + A_2.$$

Nun ist $A_1 = RTln\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$, wenn p_{H_2O} und p_{H_2} die Partialdrucke von H_2O und H_2 bedeuten, die mit Eisen und Eisenoxydul bei der Temperatur T im Gleichgewicht sind. Preuner fand für

$$1150^0\,C \quad \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0{,}86$$
$$1025^0\,C \quad „ \quad = 0{,}78$$
$$900^0\,C \quad „ \quad = 0{,}69$$

[1]) Liebigs Ann. 157, 76 (1870).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 385 (1904).
[3]) Preuner nimmt an, daß bei der Einwirkung von Wasserdam[pf] auf metallisches Eisen das Oxyduloxyd Fe_3O_4 entsteht. Doch ersche[int] es wahrscheinlicher, die Bildung des Oxyduls FeO anzunehmen, nach Baur und Glässner (Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 354 [190...] ...uloxyd zunächst zu Oxydul und dann erst zu metallisch...

araus kann für $T = 1000^0$ abs. (723°C) der Wert $\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} = 0{,}57$ eschätzt werden. Mithin ist bei 1000° abs.

$$A_1 = 1{,}98 . 1000 . 2{,}3 \log 0{,}57 = -1100 \text{ cal.}$$

Die Affinität der Wasserdissoziation ist $A_2 = RT \ln \frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}$, wenn wiederum die p-Werte die Partialdrucke der Reaktionsbestandteile bedeuten, die bei T^0 miteinander im Gleichgewicht stehen. Nach Nernst und v. Wartenberg[1]) ist bei 1000° abs. Wasserdampf von Atmosphärendruck zu $3{,}0 . 10^{-5}$ Proz. dissoziiert, es ist also

$$\frac{p_{H_2}^2 \cdot p_{O_2}}{p_{H_2O}^2} = \frac{9 . 10^{-14} \cdot \frac{3}{2} \cdot 10^{-7}}{1} = 1{,}35 . 10^{-20}$$

und

$$A_2 = 1{,}98 . 1000 . 2{,}3 \log 1{,}35 . 10^{-20} = 1{,}98 . 1000 . 2{,}3 \cdot -19{,}87 = -90600.$$

Mithin ist $A_3 = 2A_1 + A_2 = -92800$ cal.

Durch Reduktion mittels Kohlenstoff war -93000 cal berechnet worden. Daß die Differenz trotz der experimentellen Ungenauigkeiten nur 0,2 Proz. beträgt, dürfte wohl als ein Beweis anzusehen sein für die Genauigkeit, mit der Nernst und v. Wartenberg die Dissoziation des Kohlendioxyds und des Wasserdampfes bestimmt haben; etwaige Ungenauigkeiten der Versuche von Schenck und Preuner fallen, wie man leicht sieht, wenig ins Gewicht.

Aus dem Werte -93000 cal kann man den Dissoziationsdruck p_{O_2} an Sauerstoff berechnen, mit dem metallisches Eisen neben Eisenoxydul bei 1000° abs. im Gleichgewicht steht. Es ist nämlich

$$-93000 = RT \ln p_{O_2} \text{ und } \log p_{O_2} = -\frac{93000}{1{,}98 . 2{,}3 . 1000} = -20{,}4,$$

also $p_{O_2} = 4 . 10^{-21}$ Atmosphären. Da dieser Druck weit unterhalb der Grenze der Meßbarkeit liegt, erkennt man an diesem Beispiel deutlich, welchen Wert die indirekten Affinitätsmessungen besitzen.

Nach der von Nernst[2]) für den Dissoziationsdruck gegebenen Näherungsformel

$$\log p = -\frac{Q}{2{,}3\,RT} + 1{,}75 \log T + C$$

---

[1]) Lehrbuch, 5. Aufl., S. 680.

[2]) Göttinger Nachrichten 1906, S. 23.

berechnet sich, wenn $Q = 129200$[1]), $T = 1000$ und C die „chemische Konstante" für Sauerstoff = 2,8 ist,

$$log\, p_{O_2} = -28{,}37 + 5{,}25 + 2{,}8 = -20{,}32$$

und $p_{O_2} = 5 . 10^{-21}$, also in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem obigen Werte.

Auch die Technik macht von dieser Oxydation der Metalle durch Wasserdampf Gebrauch, indem sie die Einwirkung von Wasserdampf auf Zink zum Entzinken des Bleies benutzt. Die Affinität des Zn zum Sauerstoff ist also größer als die des Pb; zu demselben Ergebnis führen die oben erwähnten Versuche von Doeltz, nach denen Blei schon bei niedrigeren Temperaturen durch Kohle reduziert wird als Zn. Es ist zu hoffen, daß derartige Reduktionsgleichgewichte in der nächsten Zeit in größerem Maßstabe quantitativ untersucht werden, da sie zur technischen und wissenschaftlichen Beherrschung der Metallchemie in gleicher Weise unentbehrlich sind.

Auch die Affinität der Metalle zu den übrigen Metalloiden, besonders zu Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Stickstoff usw., kann nach denselben Methoden bestimmt werden. Alle unter Wärmeentwickelung entstehenden Verbindungen zwischen den Metallen und Metalloiden müssen bei hohen Temperaturen dissoziieren in das feste oder geschmolzene Metall und das gasförmige Metalloid. Der Nachweis und die quantitative Messung dieser Spaltung dürfte allerdings der sehr hohen Temperaturen wegen nur in einzelnen Fällen möglich sein, doch könnten auch hier indirekte und gekoppelte Reaktionen zum Ziele führen. So lassen sich z. B. die Halogenide und Sulfide bei geeigneten erreichbaren Temperaturen zum Teil mittels Wasserstoff reduzieren, nach einer Gleichung

$$MeCl_2 + H_2 = Me + 2\,HCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Diese Reaktion kann man sich zerlegt denken in die Teilreaktionen

$$MeCl_2 = Me + Cl_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Ist die Affinität des Wasserstoffs zu dem betreffenden Metalloid (Cl, Br, J, S), also die Affinität A_3 bekannt, so kann man mit Hilfe

[1]) Nach Le Chatelier (Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 3. Aufl.).

der Reduktionsreaktion 1 auch die entsprechende Affinität A_2 des Metalls zum Metalloid berechnen. Quantitative Untersuchungen über das Gleichgewicht umkehrbarer Reaktionen nach Schema 1 fehlen allerdings zurzeit noch, doch sind die Dissoziationsgleichgewichte der Halogenwasserstoffe und des Schwefelwasserstoffs bekannt[1]).

b) Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen.

Bei den Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen besitzt die flüssige Phase nach Beendigung der Umsetzung im allgemeinen nicht die stöchiometrische Zusammensetzung eines einzelnen der Reaktionsprodukte, sondern sie stellt eine Lösung mehrerer Reaktionsprodukte ineinander oder in einem an der Umsetzung nicht teilnehmenden Lösungsmittel dar. Daher muß die bei der Reaktion zu leistende Arbeit von der Konzentration der entstehenden oder verschwindenden Lösung abhängig sein. Ist die Zustandsgleichung der Lösung gegeben, ist also die Arbeit, die beim reversiblen Verdünnen der Lösung gewonnen werden kann, bekannt, so ist wiederum die Arbeitsfähigkeit der Umsetzung, die Affinität, aus den Gleichgewichtskonzentrationen zu berechnen.

Als einfachstes Beispiel betrachten wir die Auflösung eines festen Stoffes in einem beliebigen Lösungsmittel, z. B. die Auflösung von Harnstoff in Wasser, nach der Gleichung

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO(NH_2)_2 \text{ aq.}$$

Man hat oft die Frage erörtert, ob diese Auflösung als ein chemischer oder physikalischer Vorgang aufzufassen ist. Die Anhänger der letzteren Ansicht setzen die Auflösung in Analogie zur Verdampfung und schreiben jedem festen Stoffe einen von der Temperatur abhängigen Lösungsdruck zu. Denn ebenso wie die Verdampfung einer Flüssigkeit aufhört, wenn der Dampf einen bestimmten Dampfdruck erreicht hat, so hört die Auflösung auf, wenn eine bestimmte Konzentration erreicht und die Lösung „ge-

---

[1]) $2\,HCl = H_2 + Cl_2$ s. Loewenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 715 (1906); Dolezalek, ebenda 26, 334 (1898). $2\,HBr = H_2 + Br_2$, Bodenstein und Geiger, ebenda 49, 7 (1904). $2\,HJ = H_2 + J_2$, Bodenstein, ebenda 22, 1 (1897). $H_2S = H_2 + S$, Preuner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 55, 279 (1907).

sättigt" ist. Während jedoch der entsprechende Dam
jeden Stoff eine nur durch die Temperatur bestimmte
ist, ist erfahrungsgemäß der Lösungsdruck auch von de
mittel, in dem die Auflösung erfolgt, abhängig, er i
Resultierende aus zwei Komponenten, deren jede für
der beteiligten Stoffe charakteristisch ist. Gerade solcl
wirkungen verschiedener Stoffe sind wir gewohnt, als (
zu bezeichnen. Die Auflösung ist also ein chemische
und der Lösungsdruck der Ausdruck für die chemische
schaftskraft, die die Vereinigung von festem Stoff un
mittel zu einer homogenen Lösung veranlaßt.

Während in den vorangegangenen Kapiteln die A
die maximale Arbeit definiert war, die bei der Umsetz
einem Mol der reagierenden Stoffe gewonnen wird, woll
mit der üblichen Bezeichnungsweise im Einklang zu b
Lösungskraft messen durch die Arbeit, die bei der Aufl
Moles des festen Stoffes zu einem Liter Lösung geleis
kann. Die entstehende Lösung bei vollständiger Aufl
also ein Mol des gelösten Stoffes im Liter der Lösu
heißt eine einfach normale Lösung, diejenige, die c M
Liter Lösung enthält, eine c-normale. $v = \frac{1}{c}$, die „Ve
der Lösung, gibt an, in wieviel Litern ein Mol des gelö
aufgelöst ist.

Zur Berechnung der Lösungsaffinität aus experin
stimmbaren Größen denken wir uns ein Mol des festen
Berührung mit einer sehr großen Menge der gesättigte
Da diese mit dem festen Stoffe, dem Bodenkörper, im Gle
steht, so können wir uns die Auflösung des einen M
Arbeitsleistung vollzogen denken. Dann trennen wir n
von der gesättigten Lösung ein Volumen v_0 ab, welches
Mol des gelösten Stoffes enthält, und verdünnen diese

Dieser Ausdruck stellt also nach obiger Definition die Lösungsaffinität dar.

Bei der umkehrbaren isothermen Verdünnung einer Lösung von der Konzentration 1 auf die Konzentration c wird die Arbeit $RTln\frac{1}{c}$ geleistet. Die Arbeit, die bei der Auflösung eines Moles eines festen Stoffes zu einer beliebigen Lösung von der Konzentration c in maximo gewonnen werden kann, ist also

$$A = RTln\frac{c_0}{c} \quad \cdots \cdots \quad (2)$$

A ist positiv, wenn $c_0 > c$ ist; nur dann kann freiwillige Auflösung zur Lösung c stattfinden. Im entgegengesetzten Falle (A negativ) ist die Lösung c übersättigt und es kann von selbst Ausfällung des gelösten Stoffes auftreten.

Die Formeln (1) und (2) gelten nur für verdünnte Lösungen, in denen der osmotische Druck (vgl. S. 43) oder das Verdünnungsbestreben der Konzentration proportional und gleich dem Gasdruck ist, den der gelöste Stoff ausüben würde, wenn er das Volumen der Lösung als ein ideales Gas ausfüllen würde. Ist die letzte Bedingung nicht erfüllt, so würde der Proportionalitätsfaktor R seinen Zahlenwert ändern. Das Gültigkeitsbereich dieses van 't Hoffschen Gesetzes muß natürlich auch von der Definition der Konzentration abhängen. Häufig ist es üblich, nicht das Verhältnis des gelösten Stoffes zum Volumen der Lösung, sondern zu dem Volumen des Lösungsmittels oder auch zu der Gewichtseinheit von Lösungsmittel oder Lösung als Maß für die Konzentration c einzuführen. In sehr verdünnten Lösungen, und nur in diesen gelten ja die van 't Hoffschen Gesetze, werden diese Definitionen jedoch bis auf einen konstanten Proportionalitätsfaktor, die Dichte des Lösungsmittels, identisch. Die Gleichungen (1) und (2) behalten also unter allen Umständen ihre Bedeutung als Grenzgesetze und Näherungsformeln für verdünnte Lösungen.

Bei Elektrolyten, d. h. Stoffen, die in Lösungen zum Teil in ihre freien Ionen gespalten sind, bedarf der Ausdruck (1) einer Korrektur. Die Arbeit, die beim Verdünnen des Volumens v_0 der gesättigten Lösung auf das Volumen v gewonnen wird, ist

$$A = \int_{v_0}^{v} \pi \, dv,$$

wenn π den osmotischen Druck der Lösung bezeichnet (vgl. S. 43). Für Elektrolyte ist nach van't Hoff $\pi = i.RT.c$. i ist größer als 1 und trägt dem Dissoziationsgrad Rechnung, so daß $i.c$ die Gesamtanzahl der in der Lösung vorhandenen Molekeln und Ionen bedeutet. In den verdünnten, vollkommen dissoziierten Lösungen von binären Elektrolyten (KCl) ist $i = 2$, in den entsprechenden Lösungen ternärer Stoffe ($BaCl_2$) $= 3$, dann wird, da $v = \frac{1}{c}$, $dv = -\frac{1}{c^2}$,

$$A = -\int_{c_0}^{c} RT\frac{i\,dc}{c} = RT\int_{c}^{c_0} \frac{i\,dc}{c} \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

Die Integration ist nur ausführbar, wenn i als Funktion der Konzentration c bekannt ist. Nimmt man annäherungsweise in verdünnten Lösungen die Dissoziation binärer Elektrolyte als vollständig an, so wird, wenigstens für schwer lösliche Salze

$$A = 2.RT.ln\frac{c_0}{c} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Die Affinität einer Reaktion, die zwischen beliebig vielen festen Stoffen und einer Lösung vor sich geht, kann folgendermaßen berechnet werden: Jedem der festen Stoffe, die an der Umsetzung teilnehmen, kommt eine, wenn auch kleine, so doch bestimmte Löslichkeit zu, die mit C_1, C_2... bezeichnet werden möge. Die Konzentrationen der nicht als feste Körper, sondern nur in Lösung vorhandenen Reaktionsteilnehmer seien mit c_1, c_2... bezeichnet. Die Berechnung der Reaktionsarbeit möge an dem oft studierten Beispiel

$$BaSO_4 \text{ fest} + K_2CO_3 \text{ gelöst} = BaCO_3 \text{ fest} + K_2SO_4 \text{ gelöst}$$

durchgeführt werden. Wollte man aus einem Mol festen BaS(und einem Mol gelösten K_2CO_3 von der Konzentration c_1 ei Lösung herstellen, die an diesen beiden Stoffen je 1-normal is so würde man die Arbeit $A_1 = RT ln\, C_1 + RT ln\, c_1$ gewinne Beim umkehrbaren Ablauf der Reaktion unter Bildung einer Lösun die an den Stoffen $BaCO_3$ und K_2SO_4 ebenfalls 1-normal ist, würc die Arbeit $A_2 = RT ln\, K'$ geleistet werden, wenn K' die Gewicht konstante der Reaktion in der homogenen Lösung darstellt (S. 44 Scheidet man nach beendeter Umwandlung ein Mol des feste

$BaCO_3$ aus und bringt das K_2SO_4 umkehrbar auf die Konzentration c_2, so muß man die Arbeit $A_3 = RT ln\, C_2 + RT ln\, c_2$ aufwenden. Die gesamte gewonnene Arbeit A ist also

$$A = A_1 + A_2 - A_3 = RT ln\, K' - RT ln \frac{C_2}{C_1} - RT ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Bei konstanter Temperatur T sind die Sättigungskonzentrationen C_1 und C_2 ebenfalls konstant, ihre Logarithmen können daher in die Gleichgewichtskonstante einbezogen werden und wir erhalten

$$A = RT ln\, K - RT ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Im Falle des Gleichgewichts wird $A = 0$ und daher

$$K = \frac{c_2}{c_1}.$$

K ist also die Gleichgewichtskonstante derjenigen Stoffe, die an der Umsetzung nur im gelösten Zustande teilnehmen, und die Löslichkeiten der festen Stoffe, die sich auch unter Umständen der Meßbarkeit entziehen können, fallen aus der Formel heraus [1]).

Sind die sich umsetzenden Stoffe, wie in dem vorliegenden Falle, Elektrolyte, so sind unter c_2 und c_1 die Konzentrationen der ungespaltenen Molekeln zu verstehen. Nach Meyerhoffer [2]) sind z. B. festes $BaCO_3$ und festes $BaSO_4$ bei 25° miteinander im Gleichgewicht bei Gegenwart einer Lösung, die an K_2SO_4 0,18-n und an K_2CO_3 3,82-n ist. Nimmt man schätzungsweise an, daß die erste Lösung zu 65 Proz., die zweite zu 37 Proz. dissoziiert ist [3]), so wird die Gleichgewichtskonstante

$$K = \frac{c_{K_2SO_4}}{c_{K_2CO_3}} = \frac{0,12}{1,4} = 0,085,$$

also

$$A = 2,3 . 1,98 . 298 . log\, 0,085 - 2,3 . 1,98 . 298 . log \frac{c_2}{c_1}$$

$$= -1450 - 1360 . log \frac{c_2}{c_1} \text{ cal.}$$

---

[1]) Vgl. die entsprechende Formel für Reaktionen zwischen festen Stoffen und Gasen S. 56.

[2]) Abegg, Handbuch d. anorg. Chem. 2 (II), 273.

[3]) Aus Leitfähigkeitsmessungen berechnet.

[illegible] als in der Lösung die Konzentration der K_2CO_3-M[illegible] der der K_2SO_4-Molekeln c_2 ist, so ist die Affinität [illegible] und die Umwandlung geht von rechts nach links.

c) Affinität zwischen festen Stoffen.

Die Affinität zwischen festen Stoffen ist im allgemeinen ungenau, weil die Zustandsgleichungen von festen Stoffen nicht bekannt sind, also auch die Arbeit, die beim Entstehen [illegible] verschwinden geleistet werden kann, nicht zu berechnen [illegible] wir man sich in vielen Fällen behelfen können, wei[illegible] feste Stoffe nahezu einen geringen Dampfdruck oder eine gew[illegible] Löslichkeit in irgend einem Lösungsmittel besitzen. Sowie d[illegible] Dampfdruckwerte oder die Löslichkeiten hinreichend groß [illegible] experimentellen Bestimmung sind, kann man auch die Affinit[illegible] zwischen den betreffenden festen Stoffen unter der Annahme d[illegible] Gültigkeit der Gasgesetze für die Lösung oder den Gasraum berechnen. Diese Rechnung mag ebenfalls an dem Beispiel der doppelten Umsetzung von festem Baryumcarbonat mit festem Kaliumsulfat in festes Baryumsulfat und festes Kaliumcarbonat nach der Gleichung

$$BaSO_4 + K_2CO_3 = BaCO_3 + K_2SO_4$$

durchgeführt werden.

Bei der Auflösung von einem Mol Baryumsulfat und einem Mol Kaliumcarbonat zu einer Lösung, die an beiden Stoffen 1-normal ist, würde die Arbeit $A_1 = RT\ln C_1 + RT\ln C_2$ gewonnen werden können, wenn C_1 und C_2 wie oben die Sättigungskonzentrationen dieser beiden Stoffe bedeuten. Bei der Umwandlung von einem Mol Baryumsulfat und einem Mol Kaliumcarbonat von der Konzentration 1 in je ein Mol Baryumcarbonat und Kaliumsulfat, ebenfalls von der Konzentration 1 in der homogenen Lösung wird nach S. 44 die Arbeit $A_2 = RT\ln K$ geleistet. Schließlich wird bei der Ausfällung der festen Reaktionsprodukte aus der 1-normalen Lösung die Arbeit $A_3 = -RT\ln C_3 - RT\ln C_4$ gewonnen. Die Gesamtaffinität der Reaktion zwischen den festen Stoffen ergibt sich also durch Addition von A_1, A_2 und A_3, mithin

$$A = RT\ln\frac{C_1 C_2}{C_3 C_4} + RT\ln K.$$

Die Affinität ist also aus den Löslichkeiten und der Gleichgewichtskonstanten berechenbar. Gleichzeitig sieht man, daß für

$$K = \frac{C_1 C_2}{C_3 C_4}$$

$A = 0$ wird. Die Temperatur, bei der diese Gleichung erfüllt ist, wird als „Umwandlungspunkt" bezeichnet. Nur bei dieser einen Temperatur können alle vier Salze in fester Form nebeneinander bestehen.

Einen besonders einfachen Fall der Umsetzung eines festen Stoffes in einen anderen stellt die Umwandlung eines Elementes oder einer Verbindung in ihre allotrope Modifikation dar, z. B. die Umwandlung des monoklinen Schwefels in den rhombischen, des weißen Phosphors in den roten, des Arragonits in den Kalkspat usf. Bei einer beliebigen Temperatur ist nur eine von den Formen, die sich nur durch physikalische Eigenschaften voneinander unterscheiden, aber die gleiche Zusammensetzung besitzen, beständig; die andere wandelt sich, wenn auch unter Umständen scheinbar unendlich langsam, in die erstere um. Durch die Gegenwart eines Lösungsmittels oder eines Katalysators kann diese Umwandlung häufig eingeleitet werden. In einem Lösungsmittel, welches beide Modifikationen löst, besitzen diese eine verschiedene Löslichkeit — gerade so, wie sie verschiedene Dichte, verschiedene Kristallform und verschiedene Schmelzpunkte besitzen — die mit c_1 und c_2 bezeichnet sein mögen. Sind c_1 und c_2 meßbar, so liefern sie uns ein Mittel, die Umwandlungsaffinität zu berechnen. Wie die Erfahrung, z. B. im Falle des Schwefels, des Kalkspats usw. lehrt, sind die Lösungen der verschiedenen Modifikationen identisch, die Allotropie erstreckt sich also nur auf den festen und nicht auf den gelösten Zustand, d. h. eine c-normale Lösung des monoklinen Schwefels ist völlig gleich einer c-normalen Lösung des rhombischen Schwefels.

Bei der umkehrbar geleiteten Auflösung eines Moles des monoklinen Schwefels in einem beliebigen Lösungsmittel zu einer c-normalen Lösung wird also die Arbeit $RT ln \frac{c_1}{c}$ gewonnen und entsprechend bei der umkehrbaren Ausfällung von einem Mol des rhombischen Schwefels die Arbeit $-RT ln \frac{c_2}{c}$. Bei der Umwandlung des festen monoklinen in den rhombischen, denn das ist

das Ergebnis dieser beiden Teilvorgänge, wird daher die Arbeit $A = RT\ln\frac{c_1}{c_2}$ geleistet. A ist positiv, wenn $c_1 > c_2$; die unbeständige Modifikation besitzt also die größere Löslichkeit. Da die Affinität der beiden festen Stoffe von dem zur Ableitung der Formel hilfsweise benutzten Lösungsmittel unabhängig ist, so muß das Verhältnis der Löslichkeiten der beiden Modifikationen $\frac{c_1}{c_2}$ in allen Lösungsmitteln bei konstanter Temperatur den gleichen Zahlenwert besitzen. Diese thermodynamische Folgerung wurde von Brönsted[1]) bestätigt, der die Löslichkeiten der beiden Schwefelmodifikationen in Benzol, Äthyläther, Äthylbromid, Äthylalkohol und anderen Lösungsmitteln bestimmte. Er erhielt für das Verhältnis $\frac{c_{monoklin}}{c_{rhombisch}}$ bei 25°:

in Benzol	1,27
„ Äther	1,28
„ Äthylbromid	1,28
„ Alkohol	1,3

Die Umwandlungsaffinität ist daher bei dieser Temperatur:

$$A = RT\ln\frac{c_1}{c_2} = 2{,}3 \,.\, 1{,}98 \,.\, 298 \,.\, \log 1{,}28 = 146 \text{ cal.}$$

Viertes Kapitel.

Elektrische Methode der Affinitätsmessung.

Die genaueste und bequemste Methode zur Messung chemischer Affinitätskräfte ist, sofern sie angängig ist, die elektrische. Viele chemische Reaktionen kann man in einem „galvanischen Element“ sich abspielen lassen, so daß gleichzeitig mit der Umsetzung ein elektrischer Strom entsteht. Taucht man z. B. einen Zink- und einen Kupferstab in eine Lösung von Zinksulfat und Kupfersulfat und verbindet die beiden Metallstäbe durch einen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 371 (1906).

Draht, so fließt außerhalb der Lösung ein elektrischer Strom vom Kupfer zum Zink. Gleichzeitig löst sich Zink auf und es wird die äquivalente Menge Kupfer am Kupferstabe abgeschieden. Im Element spielt sich also der Vorgang:

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

ab; die chemischen Verwandtschaftskräfte, die ihn hervorrufen, erzeugen gleichzeitig den elektrischen Strom und vermögen daher elektrische Arbeit zu leisten. Wie das Beispiel zeigt, scheint gerade die elektrische Methode geeignet zu sein, die ältesten Probleme der Affinitätslehre, die relative Affinität der Metalle (vgl. S. 2), zu lösen.

Es entsteht nun die Frage, wie ist die von einer Reaktion geleistete elektrische Arbeit meßbar und unter welchen Bedingungen ist diese elektrische Arbeit gleich der maximalen Arbeit, die die Reaktion bei der betreffenden Temperatur überhaupt zu leisten imstande ist? Wollte man z. B. mit dem galvanischen Element einen Motor treiben und die von diesem geleistete Arbeit mit einem Dynamometer messen, so würde man immer bei der Verhütung von Reibung usw. mit experimentellen Schwierigkeiten zu kämpfen haben und niemals den theoretischen maximalen Grenzwert für die Arbeitsfähigkeit erhalten.

Fließt ein elektrischer Strom J durch einen Schließungsdraht vom Widerstand W, so erzeugt er, wie Joule experimentell festgestellt hat, in der Zeit t in diesem die Wärmemenge $J^2 . W . t$, unter der Voraussetzung, daß er in der Umgebung keine elektrischen oder chemischen Wirkungen hervorruft. In diesem Falle wird also die gesamte elektrische Energie in Wärme umgesetzt. Da nach dem Ohmschen Gesetz $J . W = E$ (elektromotorische Kraft an den Enden des Schließungsdrahtes) ist, so wird der in der Zeit t durch den Leiter fließende Strom J die elektrische Energie $J . E . t$ leisten. Die Stromstärke J ist definiert durch die Elektrizitätsmenge, die in der Zeiteinheit den Querschnitt des Leiters durchströmt. Eine während der Zeit t fließende Elektrizitätsmenge F ist also gleich $F = J . t$, sie kann daher die elektrische Energie $F . E$ leisten.

Nach dem Faradayschen Gesetz wandert innerhalb eines Elektrolyten, also im Innern des galvanischen Elementes, mit einem Grammäquivalent aller Stoffe stets die gleiche Elek-

trizitätsmenge, nämlich 96540 Coulombs. Bezeichnen wir diese Elektrizitätsmenge als die Einheit der Elektrizitätsmenge, so wird beim Umsatz je eines Moles des stromliefernden Vorganges dem galvanischen Element die Energie $n \, . \, 1 \, . \, E = n \, . \, E$[1]) entnommen werden können. Arbeitet das galvanische Element umkehrbar, d. h. wird durch einen entgegengesetzt gerichteten Strom der stromliefernde Vorgang selbst vollständig rückgängig gemacht[2]), so ist nach dem zweiten Hauptsatz die elektromotorische Kraft E, multipliziert mit n, gleich der maximalen Arbeitsfähigkeit der stromliefernden Reaktion und somit ein Maß für deren Affinität.

Man hatte früher angenommen, daß man die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes ebenso wie die Affinität aus der Wärmetönung des stromliefernden Vorganges, z. B. der Ausfällung des Kupfers durch Zink, berechnen könnte, und William Thomson und Helmholtz hatten diesen Satz geradezu als Folgerung des Energiegesetzes ausgesprochen.

Beim Daniell-Element war auch tatsächlich die Reaktionswärme Q (50110 cal) nahe gleich der aus der EMK bei 0°[3]) berechneten (50526 cal) gefunden worden. Doch ergaben sich später bei anderen Elementen nicht unerhebliche Abweichungen, so daß Gibbs und unabhängig von ihm Helmholtz zu einer Revision der sogenannten Thomsonschen Gleichung $n \, . \, E = Q$ gelangten.

---

[1]) n ist die Wertigkeit der stromliefernden Reaktion, z. B. 2 für das oben erwähnte Daniell-Element.

[2]) Der Typus eines nicht umkehrbaren galvanischen Elementes wird z. B. durch das früher vielfach verwendete Bunsen-Element dargestellt: Kohle in Salpetersäure, Zink in verdünnter Schwefelsäure. Beim stromliefernden Vorgang geht Zink als Zinksulfat in Lösung und Salpetersäure wird reduziert. Der positive Strom tritt also an der Kohleelektrode aus der Lösung heraus. Würde man einen Strom in umgekehrter Richtung durch das Element schicken, so würde zwar an der Kohleelektrode die vorher reduzierte Salpetersäure wieder regeneriert werden, am Zinkstab würde jedoch nicht Zink, sondern Wasserstoff abgeschieden werden. Der stromliefernde Vorgang wird also bei Umkehrung der Stromrichtung nicht rückgängig gemacht. Die Arbeitsleistung dieses galvanischen Elementes ist daher kleiner als die maximale Arbeitsfähigkeit der den Strom bedingenden chemischen Reaktion. Ebensowenig sind die sogenannten „passiven“ Potentiale zur Affinitätsmessung zu verwenden.

[3]) Zitiert nach Nernst, Lehrbuch, 5. Aufl., S. 720.

[ach dem zweiten Hauptsatz ist nämlich die in Arbeit verwandelare „freie" Energie einer Reaktion, deren Maß eben die EMK E t, durchaus nicht gleich der Änderung der Gesamtenergie Q, ondern es gilt für die Abhängigkeit beider Größen die auf S. 27 bgeleitete Gleichung

$$nE = Q + n \cdot T \frac{dE}{dT}.$$

$. T \frac{dE}{dT} = q$ stellt die Wärmemenge dar, die im Innern des galanischen Elementes entwickelt würde, wenn das Element stromefernd und umkehrbar arbeiten würde; diese Größe ist nur dann leich Null, wenn $\frac{dE}{dT} = 0$, also die EMK von der Temperatur nabhängig ist, und diese Bedingung ist zufällig beim Daniell-lement nahezu erfüllt, so daß die Gültigkeit der Thomsonchen Gleichung für dieses Element begreiflich wird.

Die experimentelle Bestätigung der Gleichung

$$nE = Q + n\, T \frac{dE}{dT}$$

st von Jahn[1]) und später von Bugarsky[2]) erbracht worden. Es wurde für verschiedene Elemente die EMK E und ihre Abiängigkeit von der Temperatur $\frac{dE}{dT}$ beobachtet, ferner wurde die m Element während der Stromlieferung erzeugte Wärme q aus $\frac{dE}{dT}$ und aus der Differenz $nE - Q$ berechnet. (Siehe umstehende Tabelle.)

Die in der vorstehenden Gleichung zum Ausdruck kommende xperimentelle Bestätigung der Helmholtzschen Gleichung beveist erstens, daß die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes ein Maß für die maximale Arbeitsfähigkeit des stromiefernden Vorganges ist, und zweitens, daß die in der Tabelle aufgeführten Elemente wirklich umkehrbar arbeiten. Die richtige Berechnung des Temperaturkoeffizienten $\frac{dE}{dT}$ aus der EMK E und ler Wärmetönung Q ist ein gutes Kriterium für die Reversibilität les Elementes.

¹) Wied. Ann. **28**, 21 (1886); **50**, 189 (1893).
²) Zeitschr. f. anorg. Chem. **14**, 145 (1897).

Bezeichnung des Elementes	E (in Volt) bei 0°	n.E in cal[1])	Q	$\frac{dE}{dT}$ in $\frac{\text{Volt}}{\text{Grad C}^\circ}$	$nT\frac{dE}{dT}$	$nE-$
					in cal	
Cu|$CuSO_4$. 100 H_2O[2]) . Zn|$ZnSO_4$. 100 H_2O . .	1,0962	50530	50110	$+0{,}34.10^{-4}$	+430	+420
Cu|$Cu(C_2H_3O_2)_2$ aq. . . Pb|$Pb(C_2H_3O_2)_2$.100 H_2O	0,4764	21960	16520	$+3{,}85.10^{-4}$	+4840	+5440
Ag|AgCl . . . . Zn|$ZnCl_2$. 50 H_2O . . .	1,0171	46900	49080	$-2{,}1.10^{-4}$	−2640	−2190
Ag|AgBr . . . . Zn|$ZnBr_2$. 25 H_2O . . .	0,84095	38770	39940	$-1{,}06.10^{-4}$	−1330	−1160
Hg|Hg_2Cl_2KCl . . . . . KOH . Hg_2OHg	0,1483	7570	−3280	$+8{,}37.10^{-4}$	−11280	−10950

Die experimentelle Messung der EMK kann nach den allgemein üblichen Methoden vorgenommen werden, die in jedem Lehrbuch der Physik oder Elektrochemie nachgelesen werden können. Nur ist zu berücksichtigen, daß bei allen galvanischen Elementen die Umkehrbarkeit nur dann gewahrt bleibt, wenn ihnen sehr **kleine** Stromstärken entnommen werden. Bei Entnahme endlicher Stromstärken treten, da die Elektrizitätsleitung im Elektrolyten mit der Bewegung von Ionen verknüpft ist, unter allen Umständen Konzentrationsänderungen in der Nähe der Elektroden ein, welche Diffusions-, also irreversible Vorgänge hervorrufen und daher bei Umkehrung des Stromes nicht vollständig rückgängig gemacht werden können. Deshalb wird nur diejenige Methode genaue Resultate liefern, welche die EMK des Elementes im **stromlosen** Zustande mißt. Dies ist die elektrostatische Methode,

[1]) Bei der Umrechnung von Volt auf Kalorien muß man berücksichtigen, daß wir hier unter E eigentlich keine Potentialdifferenz, sondern das Produkt von E und der Elektrizitätsmenge 1 = 96540 . E Volt-Coulombs verstehen. Dieses Produkt stellt ebenso wie die Kalorie eine Energiemenge dar, und zwar sind 96540 Volt-Coulombs = 23050 cal.

[2]) In an $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ gesättigten Lösungen ist nach **Cohen**, **Chattaway** und **Tombrok**, Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 706 (1907), $Q = 55189$, $nE - nT\cdot\frac{dE}{dT} = 56089$ cal (15°), also ebenfalls in befriedigender Übereinstimmung.

die die Potentialdifferenz der Elektrode durch den Ausschlag eines Quadrantelektrometers mißt, sowie die Poggendorffsche Kompensationsmethode, bei welcher die EMK des Elementes durch eine gleich große und entgegengesetzt gerichtete EMK kompensiert wird. Beide Methoden liefern ein gutes Beispiel für das auf S. 14 erwähnte Prinzip, die Wirkung der chemischen Kräfte durch die Gegenschaltung einer gleich großen äußeren Kraft aufzuheben.

Die galvanischen Elemente, mit deren Hilfe man die Affinitäten chemischer Reaktionen elektromotorisch messen kann, lassen sich im wesentlichen in drei Gruppen einteilen, nämlich

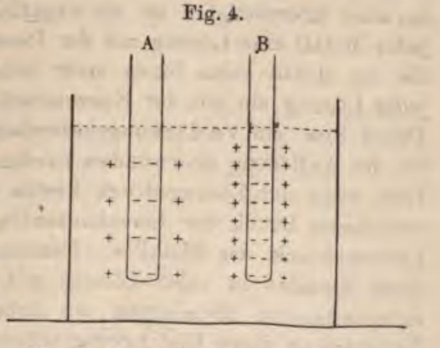
1. Ketten vom Typus des Daniell-Elementes.
2. Gasketten.
3. Oxydations- und Reduktionsketten.

1. Ketten vom Typus des Daniell-Elementes.

Bei diesen besteht der stromliefernde Vorgang stets in der Ausfällung eines Metalles durch ein anderes. Geht die Reaktion $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$ in verdünnter Lösung vor sich, so kann sie wegen der vollständigen elektrolytischen Dissoziation der Salze in Ionenform geschrieben werden, nämlich $Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Cu + Zn^{\cdot\cdot}$.

Die zu gewinnende Arbeit wird also außer von der Natur der beiden Metalle Cu und Zn auch von den Konzentrationen der entstehenden und verschwindenden Ionen $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$ abhängen. Diese Abhängigkeit ist durch Nernst der Berechnung zugänglich geworden[1]).

Fig. 4.



Nach der Nernstschen Theorie kommt jedem Metall eine Tendenz zu, positiv geladene Metallionen in die Lösung zu schicken. Ein in eine Lösung getauchter Metallstab A (Fig. 4) wird sich also durch diesen Abgang von positiver Elektrizität selbst negativ aufladen, während die Lösung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 613; 4, 129 (1889).

eine positive Ladung annimmt. Das Metall behält seine Potentialdifferenz gegen die Lösung dauernd und es findet kein Elektrizitätsausgleich statt; man kann daher mit Helmholtz annehmen, daß sich zwischen Metall und Lösung eine sehr dünne Schicht eines Dielektrikums befindet, zu deren beiden Seiten sich die freien Ladungen ansammeln. Diese elektrische Doppelschicht stellt also einen Kondensator dar, dessen Belegungen die Elektrode und die Lösung sind. Die Ionenbildung und die mit ihr identische Metallauflösung muß aufhören, wenn die mit der Ladung der Doppelschicht wachsende elektrostatische Anziehungskraft entgegengesetzt gleich der Auflösungstendenz des Metalles wird. Tauchen nun in eine gemeinsame Lösung von Kupfer- und Zinkzulfat zwei Stäbe A und B aus Kupfer und Zink, so bildet sich an jedem Metall eine derartige Doppelschicht und entsprechende Potentialdifferenz E_1 und E_2. Zwischen den beiden Elektroden besteht also, da die einzelnen Potentialsprünge entgegengesetzt gerichtet sind, die EMK

$$E = E_1 - E_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Jede einzelne Potentialdifferenz E_1 hängt von der Konzentration der betreffenden Ionen ab, ebenso wie das Lösungsbestreben oder die Lösungsaffinität eines ungeladenen Stoffes von der Konzentration der Lösung abhängt, in der er aufgelöst werden soll. In einer gesättigten Lösung ist die Lösungsaffinität Null, in einer übersättigten ist sie negativ. Gerade so wird es für jedes Metall eine Lösung mit der Ionenkonzentration C geben, in die das Metall keine Ionen mehr hineinzuschicken vermag. Da jeder Lösung ein mit der Konzentration wachsender osmotischer Druck bzw. ein Verdünnungsbestreben zukommt, so muß dieses bei der Auflösung überwunden werden, und die Auflösung macht Halt, wenn der Lösungsdruck hierzu nicht mehr ausreicht. Der osmotische Druck der Ionenkonzentration C ist also gleich dem Lösungsdruck des Metalles. Demnach wird bei der Auflösung eines Metalles in einer Lösung mit der Konzentration C der entsprechenden Metallionen die Arbeit Null geleistet, bei der Verdünnung dieser Gleichgewichtslösung auf eine Konzentration c dagegen nach den bekannten Gesetzen (für verdünnte Lösungen) die Arbeit $RT\ln\frac{C}{c}$. Bei der umkehrbaren Auflösung eines Moles

des Metalles 1 in einer Lösung von der Ionenkonzentration c_1 wird also die Arbeit $A = RT\,ln\,\frac{C_1}{c_1}$ geleistet, bei der entsprechenden Ausfällung eines Moles des Metalles 2 die Arbeit $-RT\,ln\,\frac{C_2}{c_2}$. Die Affinität der umkehrbaren Metallfällung ist also

$$A = RT\,ln\,\frac{C_1}{c_1} - RT\,ln\,\frac{C_2}{c_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Verbindet man nun die beiden Metallstäbe A und B der obigen Anordnung (Fig. 4) durch einen Draht, so sucht sich die zwischen ihnen herrschende Potentialdifferenz E auszugleichen und es fließt ein (positiver) Strom außen in der Richtung vom Kupfer zum Zink, während im Innern der Lösung, in der der Elektrizitätstransport nach dem Faradayschen Gesetz an die Auflösung und Abscheidung von Stoffen an den Elektroden geknüpft ist, der Vorgang $Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Cu + Zn^{\cdot\cdot}$ sich abspielt. Wenn ein Äquivalent sich umsetzt, durchfließt die Elektrizitätsmenge 1 $= 96540$ Coulombs den Schließungskreis und leistet hierbei die Arbeit E (E = Potentialdifferenz zwischen den beiden Elektroden). Bei der Umsetzung eines Moles einer n-wertigen Reaktion wird daher die Arbeit $n \,.\, E$ geleistet. Aus Gleichung (2) folgt daher:

$$n \,.\, E = RT\,ln\,\frac{C_1}{c_1} - RT\,ln\,\frac{C_2}{c_2}$$

$$\text{oder } E = \frac{RT}{n}\,ln\,\frac{C_1}{c_1} - \frac{RT}{n}\,ln\,\frac{C_2}{c_2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Für Cu und Zn ist $n = 2$.

Die Reaktion $Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Cu + Zn^{\cdot\cdot}$ setzt sich aus den beiden Teilvorgängen $Zn \longrightarrow Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot} \longrightarrow Cu$ zusammen, die an den Elektroden lokalisiert sind. Das Einzelpotential eines n-wertigen Metalles Me_1 in einer Lösung mit der Ionenkonzentration c_1 ist daher nach (3):

$$E = \frac{A}{n} = \frac{RT}{n}\,ln\,\frac{C_1}{c_1}.$$

Die Ionenkonzentration C_1 derjenigen Lösung, die mit dem Metall Me_1 im Gleichgewicht steht, gegen die dieses also keine Potentialdifferenz annimmt, ist ein Maß für das Bestreben des Metalles, Ionen in Lösungen zu schicken, C_1 wird daher nach

Nernst schlechthin als „elektrolytischer Lösungsdruck" bezeichnet. Er ist unabhängig von der jeweiligen Konzentration c der Lösung und für jede Temperatur und jedes Lösungsmittel eine charakteristische Konstante des Metalles. In einer Lösung, deren c kleiner als C ist, tritt daher spontane Auflösung des Metalles unter Bildung positiver Ionen ein, und dieses lädt sich negativ auf; ist $c > C$, so tritt Ausfällung der Metallionen ein, und das Metall erhält eine positive Ladung. Allerdings ist der Betrag dieser Auflösung oder Ausfällung an einer isolierten Metallelektrode nur unmeßbar klein, weil infolge der ungeheuren Ionenladungen und der sehr geringen Dicke der isolierenden Schicht schon Ionenverschiebungen, die unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit sind, starke elektrostatische Kräfte hervorrufen, die der Lösungskraft das Gleichgewicht halten. Erst wenn durch Schließung des äußeren Leiterkreises die an die Elektroden geführten Ladungen je zweier Elektroden sich ausgleichen können, kann die Reaktion der Auflösung und Ausfällung fortschreiten.

Die experimentelle Bestätigung der Gleichung (3) gelingt am einfachsten, wenn man nicht zwei verschiedene Metalle, sondern Stäbe aus dem gleichen Metall in zwei verschieden konzentrierte Lösungen des betreffenden Metallsalzes taucht und die Lösungen durch einen Heber verbindet. Dann ist die elektromotorische Kraft dieser „Konzentrationskette"

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_1}{c_2},$$

wenn c_1 und c_2 die Ionenkonzentrationen der beiden Lösungen bedeuten, und wenn die Potentialdifferenz an der Berührungsstelle der beiden Lösungen, deren Berechnung allerdings ebenfalls von Nernst gelehrt worden ist[1]), vernachlässigt oder durch einen Kunstgriff zum Verschwinden gebracht wird. So fanden Abegg und Cumming[2]) für die EMK des Elementes:

$$\underset{}{Ag}/\underset{c_1}{AgNO_3}/\underset{c_2}{AgNO_3}/Ag$$

bei 25° die folgenden Werte:

[1]) l. c. Da die Potentialdifferenz einer solchen Flüssigkeitskette nicht das Maß der Affinität einer chemischen Reaktion ist, kann von der Wiedergabe der Berechnung an dieser Stelle Abstand genommen werden.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 18 (1907).

Konzentration der $AgNO_3$-Lösungen	Verhältnis der Ionenkonzentration aus den Leitfähigkeiten berechnet	$E = RT\ ln \frac{c_1}{c_2}$ Volt	E gef. Volt
$^1/_{10} : {}^1/_{100}\ n$	0,90	0,0563	0,0556
$^1/_{100} : {}^1/_{1000}\ n$	0,96	0,0580	0,0579

Man kann zu einer Ableitung der Gleichung (3) auch auf einem allerdings nur formal abweichenden Wege gelangen, indem man die auf S. 71 entwickelte Formel für die Affinität einer Reaktion zwischen festen und flüssigen Stoffen benutzt. Die treibende Kraft des Strom liefernden Vorganges:

$$Zn + Cu^{\cdot\cdot} = Cu + Zn^{\cdot\cdot}$$

ist dann
$$A = 2\,E = RT\ ln\ K - RT\ ln \frac{[Zn^{\cdot\cdot}]}{[Cu^{\cdot\cdot}]} \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

K ist die Gleichgewichtskonstante der Reaktion, d. h. das Verhältnis der Kupferionenkonzentration zu der Zinkionenkonzentration, bis zu welcher die Ausfällung der Kupferionen durch metallisches Zink fortschreitet, ehe diese Reaktion Halt macht. Durch Vergleich von (4) mit (3) folgt

$$K = \frac{C_{Zn}}{C_{Cu}},$$

d. h. gleich dem Verhältnis der elektrolytischen Lösungsdrucke.

Der Zahlenwert von K für das Daniellelement ist außerordentlich groß, da dessen EMK bei annähernd gleicher $Zn^{\cdot\cdot}$- und $Cu^{\cdot\cdot}$-Konzentration etwa 1 Volt beträgt, d. h. es ist rund:

$$ln\ K = \frac{2}{RT}, \text{ also bei } 25^0 = \frac{2}{0{,}86 . 10^{-4} . 298}\ ^{1)},$$

$$log\ K = \frac{2 . 0{,}4343}{0{,}0256}, = 34;\ K = 10^{34}.$$

Die Ausfällung der Kupferionen durch Zink wird also erst ein Gleichgewicht erreichen, wenn die Konzentration der Zinkionen 10^{34}mal so groß ist wie die der Kupferionen. Die mit metallischem

[1]) Die Gaskonstante R beträgt 1,98 cal $= \frac{1{,}98}{23\,050} = 0{,}86 . 10^{-4}$ Volt, vgl. S. 78, Anmerkung 1.

Zn im Gleichgewicht mögliche Konzentration der Kupferionen wird also weit unterhalb der analytischen Nachweisbarkeit liegen, so daß die Ausfällung durch Zink praktisch vollständig erfolgt, was durch die Erfahrung bestätigt wird.

Je größer der elektrolytische Lösungsdruck *C* eines Metalles ist, um so vollständiger wird es ein anderes mit kleinerem *C* aus seiner Lösung ausfällen. Die Ausfällung wird nur dann bei einem analytisch bestimmbaren Konzentrationsverhältnis Halt machen, wenn die elektrolytischen Lösungsdrucke der beiden Metalle nur sehr wenig voneinander verschieden sind, die Metalle also in ihrer gemeinsamen Lösung nur eine kleine elektromotorische Kraft gegeneinander ausüben und sich in der „Spannungsreihe" nahestehen, wie z. B. Silber und Quecksilber[1]) und Blei und Zinn[2]).

Es möge an dieser Stelle noch besonders darauf hingewiesen werden, daß die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes uns nur dann Rückschlüsse auf die elektrolytischen Lösungsdrucke der betreffenden Elektrodenmetalle erlaubt, wenn diese in Lösungen tauchen, die die Ionen desselben Metalles in analytisch bekannter Konzentration enthalten. Bei vielen technisch gebräuchlichen Elementen ist das nicht der Fall, so z. B. wenn Zink in Schwefelsäure taucht. Wenn auch, durch den Lösungsdruck getrieben, sofort eine gewisse Menge $Zn^{\cdot\cdot}$-Ionen in Lösung gehen werden, so braucht doch nach den S. 82 entwickelten Gründen diese Menge unter Umständen nur sehr geringfügig zu sein. Solange sie unbekannt ist, ist Gleichung (3) zur Berechnung von Lösungsdrucken nicht anwendbar.

Umgekehrt kann jedoch, wenn *C* bekannt ist, die Potentialdifferenz zur Berechnung von Ionenkonzentrationen benutzt werden. Dies Verfahren empfiehlt sich besonders zur Messung sehr kleiner Konzentrationen, wie sie z. B. in den Lösungen komplexer Metallsalze vorhanden sind.

So bildet z. B. Silbercyanid mit Cyankalium in konzentrierten Lösungen ein Komplexsalz von der Formel $K_2Ag(CN)_3$. In den Lösungen dieses Salzes muß sich ein Gleichgewicht zwischen den Ionen der Einzelsalze und denen des Komplexsalzes einstellen nach der Gleichung

---

[1]) Vgl. Ogg, Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 285 (1898).
[2]) Vgl. Sackur, Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt **20**, 512. Zeitschr. f. Elektrochem. **10**, 522 (1904).

$$Ag^{\cdot} + 3\,CN' = Ag(CN)_3''.$$

a auch sehr schwer lösliche Silbersalze in Cyankalium löslich nd, so kann die Konzentration der freien $Ag^{\cdot}$-Ionen im Gleichewicht nur außerordentlich gering sein. Wird sie mit c bezeichnet, ist die Potentialdifferenz einer Silberelektrode gegen eine solche omplexsalzlösung

$$E_1 = R\,T\,ln\,\frac{C}{c},$$

ährend die Potentialdifferenz einer Silberelektrode, die in eine ösung mit der bekannten analytisch meßbaren Silberionenkonzenation c', z. B. in eine verdünnte Lösung von Silbernitrat, taucht,

$$E_2 = R\,T\,ln\,\frac{C}{c'}$$

t. Die beiden Silberelektroden besitzen also gegeneinander die ektromotorische Kraft

$$E = E_1 - E_2 = R\,T\,ln\,\frac{c'}{c},$$

ıd die kleine Konzentration c ist berechenbar, wenn c' und E eßbar sind. Allerdings ist bei dieser Berechnung die Potentialfferenz vernachlässigt worden, die an der Berührungsstelle ır beiden Lösungen des komplexen und des nichtkomplexen lbersalzes besteht. Doch ist diese „Flüssigkeitskette" in der egel sehr klein; außerdem kann sie durch Dazwischenschalten eeigneter indifferenter Lösungen praktisch gleich Null gemacht erden [1]).

Die Berechnung der freien Metallionen in Komplexsalzen ibt uns ein Mittel, die Affinität der Komplexbildung zu erechnen. Denn für die Bildung des Silbercyanidkomplexes emäß obiger Gleichung gilt nach dem Massenwirkungsgesetz die leichung

$$K = \frac{[Ag(CN)_3'']}{[Ag^{\cdot}]\,.\,[CN']^3},$$

nd es ist die Affinität der Komplexbildung $A = R\,T\,ln\,K$, falls us einem Mol 1-normaler $Ag^{\cdot}$-Ionen und 3 Molen 1-normaler N'-Ionen ein Mol der 1-normalen Komplexionen entstehen. Nach

[1]) cf. Bjerrum, Zeitschr. physik. Chem. 53, 428 (1905). Abegg Cumming, Zeitschr. f. Elektochem. 13, 17 (1907).

gewonnen werden kann. Es ist ein Maß für die Tendenz des etalles, in den Ionenzustand überzugehen, d. h. elektrische adungen aufzunehmen. $\frac{R\,T}{n} \ln C$ (wenn $c_1 = 1$) kann daher s die Elektroaffinität des Metalles bezeichnet werden[1]. Es äre von der größten Bedeutung für die Systematik der Metalle, ese Größe, ebenso wie die Affinität der Metalle zu anderen Eleenten, in absolutem oder kalorischem Maße angeben zu können, d daher hat es nicht an Versuchen gefehlt, das absolute Potential ner Metallelektrode einzeln zu bestimmen. Da aber, wie ausführt, immer nur die Summe von mindestens zwei Potentialfferenzen gemessen werden kann, so muß hierzu eine Kombination wählt werden, deren eine Elektrode gegen die Lösung keine otentialdifferenz besitzt, so daß $E = E_1 - 0 = E_1$ wird.

Der erste Versuch zur Verifizierung einer Elektrode mit dem soluten Potential Null rührt von Ostwald[2] her und beruht f der Helmholtzschen Theorie der kapillarelektrischen Erheinungen. Lippmann hatte gefunden, daß sich die Oberchenspannung von Quecksilber in einer Lösung bei der galnischen Polarisation ändert. Nach der Theorie der Doppelhichten (vgl. S. 80) werden die auf der Quecksilberoberfläche ch ansammelnden Ladungen eine abstoßende Kraft aufeinander usüben und die Oberfläche des Quecksilbers entgegen der Oberächenspannung zu vergrößern streben. Die Oberflächenspannung ird daher ihren größten Wert erreichen, falls die Quecksilberberfläche keine elektrische Ladung, also keine Potentialdifferenz egen die sie berührende Lösung besitzt. Läßt man daher Quecklber in irgend einer Lösung in einem feinen Strahl austropfen, o wird diese Tropfelektrode, deren Oberflächenspannung ja ein laximum ist, keine Potentialdifferenz gegen die Lösung besitzen ürfen. Die elektromotorische Kraft eines Elementes: Metall/ letallösung/Tropfelektrode müßte also gleich dem Potentialsprung letall/Metallösung sein.

Spätere Untersuchungen zeigten jedoch[3], daß die einfache

---

[1] Vgl. Abegg u. Bodländer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 20, 53 (1899).

[2] Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 583 (1887).

[3] Vgl. z. B. Krüger, Jahrbuch der Radioaktivität u. Elektronik , 68 (1905).

Helmholtzsche Theorie den Tatsachen nicht ganz entspricht, und daher hat Nernst einen anderen Weg zur Darstellung einer Nullelektrode angegeben [1]), der durch eine Reihe von Arbeiten Palmaers [2]) durchgeführt und bestätigt worden ist. Läßt man Quecksilber durch die Lösung eines Quecksilbersalzes hindurchtropfen, so wird sich an jedem einzelnen Tropfen eine Doppelschicht ausbilden. Ist der Lösungsdruck des Quecksilbers kleiner als der osmotische Druck seiner Ionen in der betreffenden Lösung, so wird sich Quecksilber an dem Tropfen ausscheiden und ihn positiv aufladen. Durch die elektrostatische Anziehung werden sich negative Anionen an der Oberfläche verdichten und beim Fallen des Tropfens von oben nach unten mitgerissen werden.

Bei der Vereinigung der Tröpfchen mit einem unten befindlichen Quecksilberreservoir verschwindet ihre Ladung, und die im Fallen aufgenommenen Quecksilberionen vereinigen sich mit den mitgerissenen Anionen, so daß die Lösung unten an Quecksilbersalz konzentrierter wird, während sie oben entsprechend an diesem verarmt. Der so entstehende Konzentrationsunterschied ist sowohl analytisch wie durch das Auftreten einer elektromotorischen Kraft zwischen dem austropfenden und dem ruhenden Quecksilber nachgewiesen worden. Das letztere, das ja in die konzentriertere Lösung taucht, muß sich nach den Erörterungen über die elektromotorische Kraft von Konzentrationsketten positiv gegen das erstere aufladen (S. 82). Ist andererseits der Lösungsdruck des tropfenden Quecksilbers größer als der osmotische Druck seiner Ionen in der Lösung, so werden sich die Tropfen infolge der Abgabe von positiven Ionen während des Fallens negativ aufladen und dem ruhenden Quecksilber eine negative Ladung erteilen.

Palmaer ist es nun gelungen, eine Reihe von Quecksilberlösungen zu finden, deren Ionenkonzentration gerade so groß war, daß das hindurchtropfende Quecksilber keine Ladung annahm und keine Konzentrationsänderung der Lösung hervorrief, gegen die also das Quecksilber tatsächlich das Potential Null besitzt. Mit Hilfe dieser „Nulllösungen“ bestimmte er dann die elektromotorische Kraft der Kette

---

1) Beilage zu den Ann. d. Physik 58 (1896).

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 265 (1898); 28, 257; 36, 664; 59, 129 (1907).

$$\overset{E_1}{\text{Hg/Hg}_2\text{Cl}_2 \text{ in } 0{,}1\ n\ \text{KCl}}/\overset{0}{\text{Nulllösung/Hg}},$$

$$E = E_1 - 0 = 0{,}573 \text{ Volt.}$$

Das Quecksilber in der gesättigten Kalomellösung stellt den ›sitiven Pol dar, es gehen also bei der Stromlieferung Queck- berionen in die Nulllösung in Lösung und scheiden sich aus der ılomellösung aus. Die Nulllösung muß daher an Quecksilberionen :dünnter sein als diese; als Nulllösung hat Palmaer Lösungen n Quecksilber in Cyankalium und Schwefelwasserstoff benutzt.

Um daher die absolute Potentialdifferenz irgend eines Metalles gen irgend eine Lösung seines Salzes zu bestimmen, brauchte ın die zu messende Elektrode nur in der oben beschriebenen Weise t einer Nulllösung und Quecksilber zu kombinieren und die ktromotorische Kraft des so entstehenden Elementes zu messen. :perimentell bequemer ist es jedoch, die zu untersuchende Elek- ›de mit einer leicht herzustellenden Bezugselektrode, z. B. ıecksilber in 0,1 n-KCl, gesättigt an Kalomel, oder in 1 n-KCl, sättigt an Kalomel (sogenannte Dezinormal- und Normalelek- ›de), zusammenzusetzen und das absolute Potential mit Hilfe r bekannten EMK der Bezugselektrode zu berechnen. So nden Richards und Behr[1]) für das Element:

$$\overset{E_1}{\text{Eisen/Ferrosulfat } 1\ \text{n}}/\overset{E_2}{\text{Dezinormalelektrode/Hg}}$$

$$E = E_2 - E_1 = 0{,}76 \text{ Volt.}$$

Wiederum tritt der positive Strom aus der Kalomelelektrode ıs, die elektromotorische Kraft des Elementenpaares:

$$\overset{E_2}{\text{Eisen/Ferrosulfat } 1\ \text{n}}/\overset{E_1}{\text{Dezinormalelektrode/Hg}}\,.\,\overset{E_1}{\text{Hg}}/$$

$$\text{Dezinormalelektrode/Nullösung/Hg}$$

t also unter Vernachlässigung der Flüssigkeitspotentiale

$$(E_2 - E_1) - (0 - E_1) = E_2 = 0{,}76 - 0{,}573 = 0{,}19 \text{ Volt.}$$

immt man schätzungsweise das Ferrosulfat als vollständig disso- iert an, so erhält man die Elektroaffinität des Eisens

$$E_2 = \frac{R\,T}{2}\ ln\,C = 0{,}19 \text{ Volt} = 0{,}19 \,.\, 23100 \text{ cal} = 4400 \text{ cal.}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 301 (1907).

ır elektrolytische Lösungsdruck des Wasserstoffs C_{H_2} ist natur-
ımäß von der Konzentration des Wasserstoffs im Platin abhängig,
ıd falls dieses an H_2 gesättigt ist und für die Löslichkeit des
Vasserstoffs im Pt das Henrysche Gesetz gültig ist, dem Partial-
ruck des H_2 in der das Pt umspülenden Atmosphäre proportional.
)ieselbe Formel gilt für eine Chlorelektrode, mit dem Unter-
chiede, daß diese negative Ionen in die Lösung schickt und sich
laher positiv auflädt. Zwei in die gleiche Lösung von Salzsäure
auchende Platinbleche, die je mit H_2 und Cl_2 gesättigt sind,
ıesitzen also, da ihre elektromotorischen Kräfte sich addieren,
lie Potentialdifferenz

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{H_2}}{c_{H'}^2} + \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{Cl_2}}{c_{Cl'}^2} = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_{H_2} C_{Cl_2}}{[c_H \, c_{Cl'}]^2}$$

;egeneinander.

In der salzsauren Lösung besteht das Dissoziationsgleich-
'ewicht

$$HCl = H^{\cdot} + Cl', \text{ mithin ist } c_{H^{\cdot}} . c_{Cl'} = k . c_{HCl}.$$

)ie Lösungsdrucke C_{H_2} und C_{Cl_2}, sowie die Konzentration des
ngespaltenen HCl in der Lösung sind in erster Annäherung den
'artialdrucken P_{H_2}, P_{Cl_2} und P_{HCl} der entsprechenden Gase über
er Lösung proportional. Daher wird die elektromotorische Kraft
er sogenannten Chlorknallgaskette für verschiedene Salzsäure-
ısungen wiedergegeben durch die Formel

$$E = \frac{RT}{2} \ln \frac{k_1 P_{H_2} . k_2 P_{Cl_2}}{k_3 P_{HCl}^2} = RT \ln K - \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} . P_{Cl_2}}.$$

iese Formel ist durch eine Untersuchung von Dolezalek[1]) bei
)⁰ C bestätigt worden, wie die folgende Tabelle zeigt:

r- i- t r 'l	P_{HCl} in Atm.	$\frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} . P_{Cl_2}}$	$\frac{RT}{2} \ln \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} . P_{Cl_2}}$ Volt	E gefunden Volt	$E + \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2} . P_{Cl_2}} = RT \ln K$ Volt
8	3,16 . 10—4	9,6 . 10—8	— 0,210	1,190	0,980
3	9,1 . 10—4	7,9 . 10—7	— 0,183	1,147	0,964
0	0,175	4,7 . 10—2	— 0,040	1,005	0,965
5	0,443	6,8 . 10—1	— 0,005	0,974	0,969

[1]) Zeitschrift f. physik. Chem. 26, 33 (1898).

gestattet uns direkt die Affinität zu messen, die zwischen dem Metall und dem betreffenden Gase besteht, z. B. die Affinität des Silbers zum Sauerstoff, Chlor, Brom, Joddampf usw. Im galvanischen Element: Silber/Lösung, gesättigt an Chlorsilber/Chlorelektrode, fließt der positive Strom außen vom Chlor zum Silber, an den Elektroden lösen sich Silber und Chlor und es bildet sich, da die Lösung gesättigt ist, die entsprechende Menge des festen Chlorsilbers. Die elektromotorische Kraft dieses umkehrbar arbeitenden Elementes ist also ein Maß für die Affinität des Chlors zum Silber. Nach den obigen Ausführungen ist

$$E = R\,T\,ln\,\frac{C_{Ag}}{[Ag^{\cdot}]} + \frac{R\,T}{2}\,ln\,\frac{C_{Cl_2}}{[Cl']^2}.$$

Das Potential einer Ag-Elektrode in einer an $Ag^{\cdot}$-Ionen normalen Lösung ($[Ag^{\cdot}] = 1$) beträgt $R\,T\,ln\,C_{Ag} = -0{,}771$ Volt [1]) gegen die Normalwasserstoffelektrode [2]). Das Potential einer Chlorelektrode in an Chlorionen normaler Lösung ($[Cl'] = 1$) beträgt, gemessen gegen die gleiche Wasserstoffelektrode, $\frac{R\,T}{2}\,ln\,C_{Cl_2} = +1{,}366$ Volt (bei 25°), mithin ist

$$E = 0{,}595 - R\,T\,ln\,[Ag^{\cdot}]\,[Cl'].$$

Das Produkt $[Ag^{\cdot}] \,.\, [Cl']$ stellt in der an Chlorsilber gesättigten Lösung das Löslichkeitsprodukt des AgCl dar; es beträgt bei 25° $= 2 \,.\, 10^{-10}$, mithin ist

$$E = 0{,}595 - 0{,}86 \,.\, 10^{-4} \,.\, 298 \,.\, 2{,}3\,log\,2 \,.\, 10^{-10}$$
$$= 0{,}595 + 0{,}572 = 1{,}167 \text{ Volt}^{3)}.$$

Die Arbeit, die bei der Vereinigung von 1 Mol Chlor von Atmosphärendruck und 2 Molen Silber gewonnen werden kann, ist daher

$$A = 2 \,.\, E = 2 \,.\, 1{,}167 \,.\, 23\,100 = 53\,900 \text{ cal.}$$

Die Bildungswärme von 2 Molen Chlorsilber beträgt nach Thomson 58 760 cal, ist also bedeutend größer.

---

[1]) betr. des Vorzeichens vgl. S. 90.

[2]) d. h. gegen ein platiniertes Platinblech, das mit H_2 von Atmosphärendruck gesättigt ist und in eine an $H^{\cdot}$-Ionen normale Lösung taucht.

[3]) Die EMK der Kette Ag|festes AgCe|Ce wurde von Katayama übereinstimmend zu 1,13 Volt (20°) gefunden. (Zeitschr. f. physik. Chem. 61, 566.

3. Oxydations- und Reduktionsketten.

Die fruchtbarste und vielseitigste Anwendung findet die elektrische Methode wohl zur Messung der Affinität von Oxydations- und Reduktionsmitteln. Taucht man z. B. eine unangreifbare Platinelektrode in eine Lösung von Ferri- und Ferrosalz und verbindet sie mit einer in derselben Lösung befindlichen Wasserstoffelektrode, so fließt durch den Verbindungsdraht ein Strom zur Wasserstoffelektrode hin. Bei der Stromlieferung geht an der Wasserstoffelektrode — der Lösungselektrode — Wasserstoff als Wasserstoffion in Lösung, und an der anderen Elektrode wird die äquivalente Menge Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert.

Der Strom liefernde Vorgang kann also durch die Gleichung

$$H_2 + 2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} = 2\,H^{\cdot} + 2\,Fe^{\cdot\cdot}$$

dargestellt werden.

Schickt man durch das Element einen Strom in der entgegengesetzten Richtung, so wird das Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert und Wasserstoff an der Kathode abgeschieden. Das Element arbeitet also umkehrbar und seine elektromotorische Kraft ist ein Maß für die Affinität der obigen Oxydationsreaktion.

Da die Reaktion (mit gelöstem Wasserstoff) im homogenen System der Lösung vor sich geht, so ist ihre Affinität A darzustellen durch eine Formel

$$A = 2E = RT\ln K - RT\ln\frac{[H^{\cdot}]^2 \cdot [Fe^{\cdot\cdot}]^2}{[H_2] \cdot [Fe^{\cdot\cdot\cdot}]^2} \quad . \quad (1)$$

(vgl. S. 44). Die eckigen Klammern bedeuten die Konzentrationen der betreffenden Stoffe in der Lösung. Wären diese alle gleich 1, so wäre die EMK E^0 eines solchen Normalelementes

$$E^0 = \frac{RT}{2}\ln K$$

und mithin ist

$$E = E^0 + \frac{RT}{2}\ln\frac{[H_2] \cdot [Fe^{\cdot\cdot\cdot}]^2}{[H^{\cdot}]^2 \cdot [Fe^{\cdot\cdot}]^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

E setzt sich additiv aus zwei Einzelpotentialdifferenzen $E_1 + E_2$ zusammen, deren Sitz an den beiden Elektroden ist. Die EMK einer Wasserstoffelektrode ist nach S. 90:

$$E_1 = \frac{RT}{2}\ln\frac{C_{H_2}}{[H^{\cdot}]^2},$$

und da der Lösungsdruck (C_{H_2}) des H_2 proportional seinem Partialdruck und somit seiner Konzentration $[H_2]$ in der Lösung ist, wird

$$E_1 = \frac{RT}{2} ln \frac{k.[H_2]}{[H^{\cdot}]^2} = E_1^0 + \frac{RT}{2} ln \frac{[H_2]}{[H^{\cdot}]^2} \quad . \; . \; . \quad (3)$$

wenn die Konstante $E_1^0 = \frac{RT}{2} ln\, k$ gesetzt wird. Durch Subtraktion der Gleichung (3) von der Gleichung (2) ergibt sich die Potentialdifferenz der Oxydationselektrode gegen die Lösung

$$E_2 = E_2^0 + RT\, ln \frac{[Fe^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Fe^{\cdot\cdot}]} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Diese Größe E_2 wird das Oxydationspotential der Ferri-Ferrolösung genannt. Es ist, wofern das Material der Elektrode nicht selbst mit der Lösung reagiert, von demselben unabhängig, da die Elektrode nur zum Transport der Elektrizität dient und an dem Strom liefernden Vorgang keinen Anteil nimmt. Die Konstante E_2^0 heißt das Normalpotential; es stellt sich bei Gleichheit der Ferro- und Ferriionenkonzentrationen ein.

Die Formel (4) stellt die Abhängigkeit der Oxydationskraft einer Ferrilösung von der Konzentration der oxydierenden Ionen und derjenigen der Reduktionsstufe dar; die Gegenwart der letzteren ist also zur Definition der Oxydationsaffinität notwendig.

Peters erhielt bei 17° in 0,1 n-salzsaurer Lösung von Ferri- und Ferrochlorid die folgenden Werte für E_2 (gemessen gegen die Normalwasserstoffelektrode)[1]:

Gehalt der Lösung (im Liter)	E_2	E_2 ber.
0,01 Mol $FeCl_3$ + 0,09 Mol $FeCl_2$	+ 0,65 Volt	+ 0,655 Volt
0,05 „ „ + 0,05 „ „	+ 0,71 „	
0,09 „ „ + 0,01 „ „	+ 0,76 „	+ 0,755 „

Die Werte E_2 ber. sind unter der Annahme berechnet, daß das Verhältnis der Ionenkonzentrationen gleich dem Verhältnis der Gesamtkonzentrationen ist, und daß demnach die Spannung der zweiten Kette den Wert E_2^0 darstellt. Abegg und Maitland[2]) berechnen aus Nitratlösungen den etwas höheren Wert $E_2^0 = 0{,}743$ Volt.

Wie die oben mitgeteilten Zahlen zeigen, wirkt eine Ferri-Ferrolösung gegen Wasserstoff von Atmosphärendruck in einer

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 193 (1898).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 263 (1906).

Durch ganz dieselben Überlegungen lassen sich die Oxy- ;ions- und Reduktionskräfte anderer Lösungen berechnen. ıdet bei der Oxydation oder Reduktion ein einfacher Wertig- tswechsel statt, wie beim Übergang von Ferri- in Ferroionen, ı Cupri- zu Cupro-, von Mercuri- zu Mercuro-, von Thalli- zu ılloionen, so erhält man auch die gleichen Formeln; man muß och berücksichtigen, daß die Affinität den *n*-fachen Betrag der [K annimmt, wenn bei der Umsetzung eines Moles *n* elektro- mische Äquivalente oxydiert oder reduziert werden, wenn also Umsetzung eines Moles durch einen Strom von *n*.96540 Coul. vorgerufen wird. Das Oxydationspotential einer Thalli-Thallo- ktrode ist daher z. B.:

$$E = \frac{A}{2} = E_0 + \frac{RT}{2} \ln \frac{[Tl^{\cdot\cdot\cdot}]}{[Tl^{\cdot}]} \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

das Normalpotential E_0 der betreffenden Lösung durch eine malige Messung bekannt, so kann umgekehrt aus dieser Formel rch Bestimmung von E das Ionenkonzentrationsverhältnis in iebigen komplexen Lösungen berechnet werden[1].

Bei den meisten Oxydationsreaktionen ist jedoch der Vorgang ras verwickelter, weil gleichzeitig mit der Wertigkeitsänderung ıe Veränderung der Azidität der Lösung eintritt und an der aktion Wasserstoff- oder Hydroxylionen teilnehmen. Dies ist B. bei den stark oxydierenden Sauerstoffsäuren, Chromsäure, bermangansäure, Chlorsäure usw., der Fall. Die Reduktion des hromsäureanions z. B. erfolgt nach dem Schema:

$$CrO_4'' + 8\,H^{\cdot} = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O + 3\,F\;^{2)}.$$

ei der Umwandlung des zweiwertigen negativen Ions CrO_4'' in das reiwertige positive Kation $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ werden 8 $H^{\cdot}$-Ionen zu Wasser um- ewandelt und es werden drei positive Lösungen frei (3 F), die ur Oxydation irgend welcher Reduktionsmittel verbraucht werden önnen, während das Chrom aus seiner sechswertigen Verbindungs- tufe in die dreiwertige übergeht.

Man kann jedoch durch eine einfache Überlegung jede be- iebige Oxydation auf eine unmittelbare Aufnahme von positiven

[1]) Vgl. z. B. Abegg u. Spencer, Zeitschr. f. anorgan. Chem. 44, 1 (1905).

[2]) F = 96540 Coulombs ist die (positive) Elektrizitätsmenge 1.

Elektrizitätsladungen (F) zurückführen und demnach ihre Affinität nach Gleichung (5) berechnen. Wenn das Chrom nämlich in der Chromsäure sechswertig ist, so kann man sich vorstellen, daß die Chromsäure durch Hydrolyse eines sechswertigen Chromsalzes (z B. eines sechswertigen Chromchlorids $CrCl_6$) entstanden ist, nach der Gleichung:

$$Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 6\,Cl' + 4\,H_2O = CrO_4'' + 8\,H^{\cdot} + 6\,Cl' \quad . \quad . \quad (6)$$

Die Hydrolyse ist praktisch vollständig, so daß man die sechswertigen Chromkationen nicht mehr analytisch nachweisen kann, obwohl sie in bestimmter, wenn auch kleiner Gleichgewichtskonzentration vorhanden sein müssen. Die EMK einer Chromsäureelektrode ist dann nach Gleichung (5) gegeben durch:

$$E = E_0 + \frac{RT}{3} ln \frac{[Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}]}{[Cr^{\cdot\cdot\cdot}]} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Aus Gleichung (6) folgt nach dem Massenwirkungsgesetz, da die aktive Masse des Wassers in verdünnten Lösungen konstant ist:

$$[Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}] = k\,[CrO_4''][H^{\cdot}]^8,$$

mithin aus Gleichung (7):

$$E = E_0' + \frac{RT}{3} ln \frac{[CrO_4''][H^{\cdot 8}]}{[Cr^{\cdot\cdot\cdot}]},$$

wenn man $\frac{RT}{3} ln k$ mit der Konstante E_0 zu einer neuen Konstante E_0' vereinigt.

Nach diesem Verfahren lassen sich die Oxydationskräfte aller Oxydationsmittel als Funktionen ihrer analytisch nachweisbaren Konzentrationen angeben.

Es muß jedoch an dieser Stelle erwähnt werden, daß der Anwendung dieser elektrischen Methode dadurch Grenzen gesetzt werden, daß der stromliefernde Oxydationsvorgang unter Umständen nur sehr langsam verläuft. Wie bereits des öfteren erwähnt, ist die EMK eines galvanischen Elementes nur dann ein Maß für die Affinität des stromliefernden Vorganges, wenn die bei der Stromentnahme eintretende Reaktion bei der Stromzuführung wieder vollständig rückgängig gemacht wird. Die Vorbedingung hierfür ist aber, daß die an der Elektrode eintretende Reduktion oder die reziproke Oxydation rasch genug verlaufen, so daß beim

Stromdurchgang auch dem Faradayschen Gesetz Genüge getan wird. Viele derartige Reaktionen verlaufen jedoch erfahrungsgemäß hierzu zu langsam. Wenn man z. B. eine Lösung von Arseniger Säure durch einen elektrischen Strom anodisch oxydieren will, so wird auch bei geringer Stromdichte wegen der Langsamkeit der Umwandlung nur ein Teil des Stromes zur Bildung von Arsensäure verbraucht, während der Rest zur gleichzeitigen Sauerstoffentwickelung dient. Daher wird auch umgekehrt beim Eintauchen einer Platinelektrode die Arsensäure nicht rasch genug reduziert werden können, als daß dieser Vorgang einen meßbaren elektrischen Strom veranlassen könnte, die Elektrode „spricht" auf das Oxydationspotential der Arsensäure nicht „an".

In manchen Fällen kann man diesen Übelstand, der die elektrische Messung der Oxydationsaffinität verhindert, durch den Zusatz eines geeigneten Katalysators beseitigen. Setzt man zu einem Arsensäure-Arsenigsäure-Gemisch etwas Jodkalium, so wird das Jodion rasch so weit oxydiert, bis die vier Stoffe Arsensäure, Arsenige Säure, Jodionen und Jod miteinander im Gleichgewicht stehen. Dann ist das Potential der Arsensäuremischung gleich dem einer Jodelektrode mit den betreffenden Gleichgewichtskonzentrationen von Jod und Jodionen. Der elektrische Strom, der nun in irgend einer Richtung die Lösung passiert, wird eine äquivalente Oxydation des Jodions oder Reduktion des Jods herbeiführen, und der Elektrodenvorgang ist nunmehr umkehrbar, sofern das Arsensäure-Jodgleichgewicht sich rasch genug einstellt. Das Jod spielt hierbei also die Rolle eines „Potentialvermittlers" [1]).

---

[1]) Vgl. Abegg und Loimaranta, Zeitschr. f. Elektrochem. 13, 33, 34 (1907); R. Luther, ebenda S. 289.

Fünftes Kapitel.

Affinität und Temperatur.

Bei allen Versuchen, die Affinität zu bestimmen, die verschiedene Stoffe zu ihrer Vereinigung oder Umsetzung treibt, hatten wir die Arbeit berechnet, welche der betreffende Vorgang bei konstanter Temperatur in maximo zu leisten imstande ist. Auf diesem Wege konnte naturgemäß nur die Affinität für diese willkürlich gewählte bestimmte Temperatur erhalten werden. Es entsteht nun die Frage, wie hängt die Affinität einer beliebigen Reaktion ceteris paribus, also bei gleichen Konzentrationen und Drucken[1]), von der Temperatur ab, und durch welche Größen ist der Temperaturkoeffizient der Affinität $\frac{dA}{dT}$, also die Änderung der Affinität dA dividiert durch die entsprechende Änderung der Temperatur dT, bestimmt?

Zur Beantwortung dieser Frage müssen zunächst die beiden Hauptsätze der Thermodynamik herangezogen werden, da diese ja die Beziehungen zwischen der Arbeitsfähigkeit eines Systems, der Temperatur und den übrigen thermischen Größen regeln. Nach S. 27 gilt für Vorgänge, die ohne Volumenänderung verlaufen, die Helmholtzsche Fundamentalgleichung:

$$A = Q + T\frac{dA}{dT} \quad \dots\dots\dots \quad (1)$$

oder

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A - Q}{T} \quad \dots\dots\dots \quad (2)$$

Der Temperaturkoeffizient $\frac{dA}{dT}$ ist also für jede Temperatur T berechenbar, für welche die Affinität A selbst und die Wärmetönung Q bekannt sind. Bei den meisten exothermen Reaktionen ($Q > 0$) ist erfahrungsgemäß die Wärmetönung Q größer als die

[1]) Vom äußeren Druck ist die Affinität nicht unmittelbar abhängig, da sie die Arbeitsleistung bei konstantem Volumen mißt, sondern nur mittelbar, insofern die die Affinität bestimmenden Größen, wie Gleichgewichtskonstante, Sättigungskonzentration usw., vom Druck abhängen können.

[ffinität A; dann ist $\frac{dA}{dT} < 0$, d. h. die Affinität nimmt mit steigen-
[d]er Temperatur ab. Doch sind auch exotherme Reaktionen be-
[k]annt, bei denen $A > Q$ ist, also die Affinität mit der Temperatur
[w]ächst [z. B. die Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd [1]),
[f]erner einige galvanische Elemente [2])]. Bei endothermen Reaktionen,
[b]ei denen $Q < 0$ ist, muß, da A stets positiv sein muß — sonst
[w]ürden die Reaktionen ja nicht von selbst eintreten — $\frac{dA}{dT}$
[p]ositiv sein; die Affinität endothermer, von selbst eintretender
[R]eaktionen nimmt also unter allen Umständen mit steigender
[T]emperatur zu. Die experimentelle Bestätigung der Gleichung (2)
[f]ür Reaktionen, die sich in galvanischen Elementen abspielen, ist
[b]ereits S. 78 gegeben worden. Für Reaktionen, die sich unter
[B]eteiligung von Gasen oder beliebigen Lösungen abspielen, kann
[s]ie folgendermaßen erbracht werden:

Wenn für das betreffende Gasgemisch oder die Lösung die
[i]dealen Gasgesetze oder die van 't Hoffschen Gesetze für ver-
[d]ünnte Lösungen gelten, so ist ganz allgemein die Affinität:

$$A = RT \ln K \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

[f]alls bei der Umsetzung alle beteiligten Stoffe in festem Zustande
[o]der in der Einheit der Konzentration vorhanden sind. K ist die
[K]onstante des Massenwirkungsgesetzes. Durch Differentiation
[v]on (3) ergibt sich nach den Regeln für die Differentiation eines
[P]roduktes:

$$\frac{dA}{dT} = R \ln K + RT \frac{d \ln K}{dT} \quad \ldots \ldots \quad (4)$$

[A]us (2) folgt

$$RT \ln K - Q = RT \ln K + RT^2 \frac{d \ln K}{dT},$$

[o]der

$$\frac{d \ln K}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (5)$$

Gleichung (5) ist von van't Hoff zuerst abgeleitet worden [3]);
[s]ie wird als Prinzip des „beweglichen Gleichgewichts“, oder als

---

1) Vgl. Bodländer, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 833 (1902).
2) Vgl. z. B. Richards, Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 137 (1902).
3) Etudes de dynamique chimique 1884.

Gleichung der Reaktionsisochore bezeichnet. Da die Gleichgewichtskonstante K die Konzentrationen der bei der Reaktion entstehenden Stoffe im Zähler enthält, so verschiebt sich bei exothermen Reaktionen ($Q > 0$) das Gleichgewicht mit wachsender Temperatur so, daß K abnimmt, also zu Ungunsten der im Zähler von K stehenden Konzentrationen, bei endothermen Reaktionen umgekehrt zu deren Gunsten. Stets also begünstigt eine Temperaturerhöhung die Bildung der unter Wärmeaufnahme entstehenden Stoffe.

Die quantitative Prüfung von Gleichung (5) kann vorgenommen werden, wenn man sie zwischen zwei Temperaturen T_1 und T_2 integriert:

$$ln \frac{K_2}{K_1} = -\frac{1}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q}{T^2}.$$

Die Integration ist ohne weiteres auszuführen, wenn das Temperaturintervall $T_2 - T_1$ so klein ist, daß die Reaktionswärme Q innerhalb desselben praktisch konstant bleibt. Dann ist

$$ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{Q \cdot (T_1 - T_2)}{R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad . \; . \; . \quad (6)$$

Durch Untersuchung des Gleichgewichts für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 werden K_1 und K_2 bestimmt. Aus diesen Zahlen kann man Q berechnen und mit den experimentell gefundenen Werten der Wärmetönung vergleichen.

Für die Dissoziation des Stickstofftetroxyds nach der Gleichung $N_2O_4 = 2NO_2$ fanden Deville und Troost[1]) bei konstantem Druck

bei 26,7° C = 299,7° abs. einen Dissoziationsgrad von 19,96 Proz.
„ 111,3° C = 384,3° „ „ „ „ 92,67 „

Hieraus berechnet sich die Dissoziationswärme Q pro M
N_2O_4 zu — 12900 cal, während in guter Übereinstimmu
— 12500 cal gefunden wurden.

Für das Gleichgewicht der Schwefelsäuredissoziation na der Gleichung $2 SO_3 = SO_2 + O_2$ fanden Bodenstein und Pohl die folgenden Werte der Gleichgewichtskonstanten K:

---

[1]) Zitiert nach Nernst, Lehrbuch, 5. Aufl., S. 653.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 373 (1905).

T^0 abs.	T^0 C	K	Q ber.
801	528	$1{,}55 \cdot 10^{-5}$	— 21 900 cal
900	627	$3{,}16 \cdot 10^{-4}$	— 21 700 „
1000	727	$3{,}54 \cdot 10^{-3}$	— 21 500 „
1170	897	$8{,}16 \cdot 10^{-2}$	

Die letzte Spalte enthält die aus je zwei benachbarten Gleichgewichtskonstanten berechneten Wärmetönungen, die offenbar mit steigender Temperatur abnehmen. Extrapoliert man aus diesen Zahlen auf Zimmertemperatur, so erhält man den Wert 23 100 cal, der mit dem von Berthelot gefundenen von 22 600 cal befriedigend übereinstimmt.

Die Gültigkeit der Gleichung (6) für verdünnte Lösungen wird durch eine Untersuchung von Kanolt über die elektrolytische Dissoziationskonstante des Wassers bestätigt[1]). Durch die Messung der Leitfähigkeit von gemischten Lösungen, die eine schwache Base und eine schwache Säure (Ammoniak und Diketotetrahydrothiazol) enthalten, bestimmte Kanolt die Dissoziationskonstante $K = [H^{\cdot}] . [OH^{\cdot}]$ bei $0^0 = 0{,}089 \cdot 10^{-14}$, bei $18^0 = 0{,}46 \cdot 10^{-14}$, bei $25^0 = 0{,}82 \cdot 10^{-14}$. Hieraus berechnet sich nach (6) die Dissoziationswärme des Wassers für die Mitteltemperatur von 9^0 zu 14 500 und für $21{,}5^0$ zu 14 200 cal. Woerman[2]) hat für diese Größe aus der Neutralisationswärme starker Säuren und Basen den Wert 14 250 bei 9^0 bestimmt.

Diese Übereinstimmung ist sehr bemerkenswert, weil sie die Gültigkeit der van 't Hoffschen Gesetze, mit deren Hilfe Gleichung (6) abgeleitet wurde, für die Ionen des Wassers beweist, und zwar nicht nur die Proportionalität von osmotischem Druck mit Konzentration und Temperatur, sondern auch die zahlenmäßige Übereinstimmung der Proportionalitätskonstante R mit der Gaskonstanten.

Eine besonders einfache Form erhält Gleichung (5) bei Dissoziationsreaktionen, die nur zur Bildung eines einzigen Gases führen (z. B. $CaCO_3 = CaO + CO_2$). Dann ist nämlich (vgl. 53)

$$A = RT \ln p$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 29, 1402 (1907).
[2]) Ann. d. Phys. (4) 18, 793 (1905).

und
$$\frac{d\ln p}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Diese Formel, die die Abhängigkeit des Dissoziationsdruckes von der Temperatur darstellt, gleicht völlig der bekannten Clausiusschen Gleichung für die Verdampfung von Flüssigkeiten, die durch Einführung der Gasgesetze für den gesättigten Dampf vereinfacht ist. Wiederum ergibt sich durch Integration zwischen den benachbarten Temperaturen T_1 und T_2 unter der Annahme der Konstanz der Wärmetönungen:

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = -\frac{1}{R}\int_{T_1}^{T_2}\frac{Q}{RT^2} = \frac{Q(T_1 - T_2)}{R \cdot T_1 \cdot T_2}.$$

Da die Dissoziationen fester Stoffe unter Bildung von Gasen stets unter Wärmeaufnahme ($Q < 0$) vor sich gehen, so ist, wenn $T_2 > T_1$, $p_2 > p_1$, d. h. der Dissoziationsdruck steigt mit wachsender Temperatur. Diese Gleichung wurde zuerst von Horstmann[1] abgeleitet und für die Dissoziation des Salmiaks experimentell bestätigt. Da bei der Dissoziation des Salmiaks zwei Mole Gas entstehen, so ist die Affinität $A = 2RT\ln p$, und demnach

$$\ln\frac{p_2}{p_1} = \frac{Q \cdot (T_1 - T_2)}{2R \cdot T_1 \cdot T_2} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (7)$$

Aus seinen allerdings nicht sehr genauen Messungen des Dissoziationsdruckes berechnet Horstmann die Verdampfungswärme des NH_4Cl bei 340° pro Gramm zu 699 cal, während Marignac[2]) den übereinstimmenden Mittelwert 706 cal kalorimetrisch gefunden hat.

Eine ähnliche Gesetzmäßigkeit ergibt sich für die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Stoffes von der Temperatur, und somit der Affinität zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel. Nach S. 68 ist für Nichtelektrolyte die Arbeit, die in maximo bei der Auflösung eines Moles eines Stoffes zu einer 1 n-Lösung gewonnen werden kann,

$$A = RT\ln c_0 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (8$$

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1869, S. 137; Ostwalds Klassiker Nr. 137.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 149, 354.

worin c_0 die Sättigungskonzentration bei der Temperatur T bedeutet. Durch Differentiation ergibt sich:

$$\frac{dA}{dT} = R \ln c_0 + RT \frac{d \ln c_0}{dT},$$

und durch Einsetzen in die Helmholtzsche Gleichung (2):

$$\frac{d \ln c_0}{dT} = -\frac{Q}{RT^2} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (9)$$

oder integriert:

$$\ln \frac{c_0^2}{c_0^1} = + \frac{Q(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2} \quad \ldots \ldots \quad (9a)$$

Q ist die Wärme, die bei der Auflösung eines Moles des festen Stoffes zu einer 1 n-Lösung an die Umgebung abgegeben wird. Von der sogenannten „integralen" Lösungswärme, die beim Auflösen des festen Stoffes zu einer gesättigten Lösung frei wird, unterscheidet sich Q durch die Verdünnungswärme der gesättigten Lösung. Da aber, wie wiederholt betont, Gleichungen (8) und (9) nur für Lösungen gelten, deren osmotischer Druck den einfachen van 't Hoffschen Gesetzen folgen, so ist bei Gültigkeit von Gleichung (8) und (9) die Verdünnungswärme Null (ebenso wie die Verdünnungswärme eines idealen Gases Null ist), und Q kann in diesem Falle als Lösungswärme schlechtweg bezeichnet werden.

Für Elektrolyte war nach S. 70, Gleichung (3):

$$A = RT \int_1^{c_0} \frac{i\,dc}{c},$$

mithin

$$\frac{dA}{dT} = R \int_1^{c_0} \frac{i\,dc}{c} + RT \frac{d \int_1^{c_0} \frac{i\,dc}{c}}{dT},$$

und auch

$$\frac{-Q}{RT^2} = \frac{d \int_1^{c_0} \frac{i\,dc}{c}}{dT} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (10)$$

Die Integration gestaltet sich wiederum einfach, wenn der Dissoziationsgrad der Lösung nahezu vollständig, wenn also i von c sowohl als von T unabhängig ist; dann wird

$$\frac{d\ln c_0}{dT} = -\frac{Q}{iRT^2} \quad \ldots\ldots \quad (11)$$

und integriert

$$\ln\frac{c_0^2}{c_0^1} = \frac{Q.(T_1 - T_2)}{i.R.T_1.T_2} \quad \ldots\ldots \quad (11a)$$

Die Löslichkeit aller Stoffe, die eine negative Lösungswärme besitzen, und das sind die meisten festen Stoffe, nimmt also mit steigender Temperatur zu. Die quantitative Bestätigung von Gleichung (11a) wurde zuerst von van't Hoff[1]) gegeben.

Stoff	T_1° C	T_2° C	i	Q ber.	Q beob.
Oxalsäure	0	10	1,25	8 200	8 500
Bernsteinsäure . .	0	8,5	1	6 900	6 700
Kaliumbichromat	0	10	2,36	17 300	17 000
Calciumhydroxyd .	15,6	54,4	2,59	— 2 800	— 2 800
Quecksilberchlorid	10	50	1,11	+ 3 000	+ 3 000
Borsäure	0	10	1,11	5 800	5 600

Noyes und Sammet[2]) integrierten die Gleichung (10) unter der Annahme, daß für das Gleichgewicht zwischen Ionen und neutralen Molekeln das Massenwirkungsgesetz gilt, und fanden für die Lösungswärme des Kaliumperchlorats befriedigende Übereinstimmung zwischen den kalorimetrisch bestimmten und den aus den Löslichkeiten zwischen 10 und 30° berechneten Werten.

Berechnung der Affinität aus Wärmetönungen.

Kennt man für eine Reaktion die Affinität A bei einer bestimmten Temperatur T und ebenso die Reaktionswärme Q bei derselben Temperatur, so kann man nach Gleichung (2) des vorigen Abschnittes die Änderung der Affinität mit der Temperatur berechnen; es ist nämlich

$$dA = \frac{(A - Q)}{T} \cdot dT \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Man erhält also die Affinität für eine benachbarte — um dT entfernte — Temperatur und kann dieses Verfahren zur Berechnung

[1]) Ostwald, Lehrbuch, 2. Aufl., I, S. 1059.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 513 (1903).

der A-Werte für alle Temperaturen ausdehnen, falls man die Wärmetönung Q für alle Temperaturen als gleich und unveränderlich annimmt, oder falls man die Q-Werte für alle Temperaturen als Funktion von T kennt. Unter diesen Bedingungen kann man also aus einer einzigen Affinitätsmessung bei einer beliebigen Temperatur den Verlauf der Affinität für alle Temperaturen berechnen. Diese einmalige experimentelle Bestimmung von A ist jedoch notwendig; die beiden Hauptsätze der Thermodynamik, die ja in Gleichung (1) zusammengefaßt sind, gewähren uns nicht die Möglichkeit, die Affinität lediglich aus der Wärmetönung zu berechnen.

Als Folgerung von Gleichung (1) hat van't Hoff einen Weg angegeben, die chemischen Verwandtschaftskräfte eines Systems für beliebige Temperaturen zu berechnen, falls man diejenige Temperatur T_0 kennt, bei welcher das System im Gleichgewicht ist und daher die Affinität Null besitzt. So sind z. B. rhombischer und monokliner Schwefel bei 95,4° C miteinander im Gleichgewicht. Diese Temperatur T_0 wird als Umwandlungspunkt bezeichnet. Die Affinität A bei der Temperatur T erhält man, wenn man die Bedingungen für den Umwandlungspunkt in Gleichung (1) einführt und demnach $dT = T - T_0$, $T = T_0$, $A = 0$ und $dA = A - 0$ setzt; dann erhält man:

$$A = -\frac{Q(T - T_0)}{T_0} = \frac{Q(T_0 - T)}{T_0} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Der Ersatz der Differentiale dA und dT durch die endlichen Differenzen $A - 0$ und $T - T_0$ ist jedoch nur berechtigt, wenn die Reaktionswärme Q in dem Temperaturintervall $T - T_0$ sich nicht ändert. Für die Umwandlung des monoklinen in den rhombischen Schwefel ist $T_0 = 95{,}4^0$ C $= 368{,}4^0$ abs., Q in der Nähe des Umwandlungspunktes = 820 cal für eine Grammolekel S_8 [1]). Mithin berechnet sich für verschiedene Temperaturen T:

T^0	A ber.	A gef.
273	212	184 cal
291,6	171	161 „
298,3	156	146 „

[1]) Nach Tammann, Kristallisieren und Schmelzen, S. 273 (1903).

In der Spalte A gef. sind die Werte verzeichnet, die Brönsted[1]) durch Löslichkeitsbestimmungen der beiden Schwefelmodifikationen in verschiedenen Lösungsmitteln erhalten hat (vgl. S. 74). Die mangelnde Übereinstimmung, die besonders bei 0° C zutage tritt, lehrt, daß die Voraussetzung $Q = const$ nicht berechtigt ist, daß also die Umwandlungswärme des Schwefels bei tiefen Temperaturen kleiner ist als in der Nähe des Umwandlungspunktes. Dementsprechend erhielt Brönsted kalorimetrisch den Wert 6[illegible]5 cal bei Zimmertemperatur.

Daß die Reaktionswärme Q sich in größeren Temperaturgebieten im allgemeinen ändern muß, kann man nach Kirchhoff aus dem Energiegesetz ableiten:

Man denke sich eine beliebige Reaktion, z. B. die Umwandlung des monoklinen Schwefels in den rhombischen, bei der Temperatur T ohne Arbeitsleistung, also bei konstantem Volumen, vor sich gehen. Hierbei werde die Wärmemenge $+ Q$ (= Wärmetönung der Reaktion bei der Umsetzung eines Moles) abgegeben. Dann erwärmt man die bei der Reaktion entstandenen Stoffe 1, 2... durch Zuführung von Wärme um $d\,T^0$; hierzu ist die Wärmemenge $d\,T(c_1 + c_2 \ldots)$ notwendig, wenn c die spezifischen Wärmen der betreffenden Reaktionsbestandteile bedeuten. Zu demselben Zustande der Stoffe 1, 2, 3 .. kann man auch auf einem anderen Wege gelangen: man erwärmt nämlich vor der Reaktion die bei der Umsetzung verschwindenden Stoffe — die Glieder der linken Seite der Reaktionsgleichung — 1', 2'... — um $d\,T^0$, indem man ihnen die entsprechende Wärmemenge $d\,T(c'_1 + c'_2 \ldots)$ zuführt, und läßt diese Stoffe sich bei der Temperatur $T + d\,T$ in die Glieder der rechten Seite umsetzen. Hierbei wird man eine andere Wärmemenge erhalten, als bei der Umsetzung bei T, nämlich $Q + d\,Q$. Da bei allen diesen Vorgängen keine äußere Arbeit geleistet ist, so müssen nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie die bei der Überführung in den Endzustand gewonnenen Wärmemengen einander gleich sein, d. h. es ist

$$Q - d\,T(c_1 + c_2 \ldots) = Q + d\,Q - d\,T(c'_1 + c'_2 \ldots)$$

oder

$$\frac{d\,Q}{d\,T} = -(c_1 + c_2 \ldots - c'_1 - c'_2 \ldots) = -c \quad . \quad . \quad (3)$$

wenn man unter c die Summe aller spezifischen Wärmen der Re-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 371 (1906).

aktionsteilnehmer versteht, und wie stets die entstehenden Stoffe als positiv, die verschwindenden als negativ in Rechnung setzt; c ist die Änderung der spezifischen Wärme des Systems bei der Umsetzung je eines Moles. Die Reaktionswärme sinkt also mit steigender Temperatur, wenn die spezifische Wärme des Systems bei der Umsetzung zunimmt und umgekehrt. Bei endothermen Reaktionen (Q negativ) wird

$$-Q - dT(c_1 + c_2 \ldots) = -(Q + dQ) - dT(c_1' + c_2' \ldots),$$

also

$$\frac{dQ}{dT} = +c \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3a)$$

Q kann also nur dann von der Temperatur unabhängig sein, wenn die spezifischen Wärmen der beiden Seiten der Reaktionsgleichung bei allen Temperaturen den gleichen Wert besitzen, also c bei allen Temperaturen Null ist. Da der rhombische Schwefel eine kleinere spezifische Wärme besitzt als der monokline ($c = c_{rh.} - c_{mon.} = -0{,}007$ für 1 g S), und die Umwandlung exotherm erfolgt, so nimmt die Umwandlungswärme mit steigender Temperatur zu.

Durch Integration von Gleichung (3) erhält man die Wärmetönung Q_T bei der beliebigen Temperatur T:

$$Q_T = -\int_{T_1}^{T} c\,dT + Q_{T_1},$$

ihre Berechnung setzt also die Kenntnis der Wärmetönung Q_{T_1} bei einer bestimmten Temperatur T_1 und der spezifischen Wärmen zwischen T_1 und T voraus.

Die Erfahrung lehrt[1]), daß bei den meisten Stoffen die spezifische Wärme angenähert linear mit steigender Temperatur wächst, sofern keine Aggregatzustandsänderungen auftreten; es ist also für jeden einzelnen Stoff:

$$c_1 = \alpha_1 + \beta_1 T,$$

mithin die Summe:

$$c = \alpha + \beta T \quad \ldots \ldots \ldots \quad (4)$$

wenn $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2 \cdots - \alpha_1' - \alpha_2'$

und $\beta = \beta_1 + \beta_2 \cdots - \beta_1' - \beta_2' - \cdots$

[1]) Siehe Winkelmann, Handbuch der Physik, 2. Aufl, Bd. III, S. 178 ff.

gesetzt werden. Es wird daher:

$$Q_T = Q_{T_1} - \alpha(T - T_1) - \frac{\beta}{2}(T - T_1)^2,$$

und falls man als unteren Punkt T_1 den absoluten Nullpunkt wählt,

$$Q_T = Q_0 - \alpha T - \frac{\beta}{2}T^2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$

Gleichung (5) gilt jedoch nur solange, wie die spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer sämtlich durch lineare Funktionen der Temperatur dargestellt werden können.

Unter Benutzung der Gleichungen (4) und (5) kann man die Veränderung der Affinität A mit der Temperatur berechnen.

Durch Differentiation von Gleichung (1) erhält man:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{\frac{dA}{dT} - \frac{dQ}{dT} - \frac{dA}{dT}}{T} = -\frac{1}{T}\frac{dQ}{dT} = \frac{\alpha + \beta T}{T} \quad (6)$$

da

$$T\frac{dA}{dT} - Q - A = 0$$

ist. Die Integration von Gleichung (6) liefert:

$$\frac{dA}{dT} = \alpha \ln T + \beta T + Const \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

Aus (1), (5) und (7) folgt:

$$\alpha \ln T + \beta T + Const = \frac{A - Q_0 + \alpha T + \frac{\beta}{2}T^2}{T}$$

oder

$$A = Q_0 + \alpha T \ln T - \alpha T + \frac{\beta}{2}T^2 + Const.\ T \quad (8)$$

A ist also aus den Größen Q_0, α und β allein nicht zu berechnen, sondern enthält noch ein Glied *const T*, welches nur durch die einmalige experimentelle Bestimmung von A für eine beliebige Temperatur ermittelt werden kann. Diese Größe *Const.* ist daher von Haber[1] mit Recht als „thermodynamisch unbestimmte Konstante" bezeichnet worden.

[1] Thermodynamik technischer Gasreaktionen, München 1905.

Nernst[1]) hat jedoch einen Weg angegeben, auch diese für jede Reaktion charakteristische und ihre Affinität bestimmende Konstante aus thermischen Daten, die ebenso wie die spezifischen Wärmen für jeden Bestandteil der Reaktion einzeln meßbar sind, zu berechnen. Er geht dabei von der Erfahrungstatsache aus, daß das bereits mehrfach erwähnte Berthelotsche Prinzip, welches die Gleichsetzung von Affinität und Wärmetönung fordert, zwar nicht genau, aber doch mit großer Annäherung bei Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen gültig ist, besonders wenn sich diese bei tiefen Temperaturen abspielen. Nun lehrt zwar Gleichung (8), daß beim absoluten Nullpunkt ($T = 0$) $A = Q_0$ wird[2]); doch genügt dies nicht, die auffallende Übereinstimmung zwischen A und Q bei endlichen Temperaturen ausreichend zu erklären, da ja zwei sich in einem Punkte schneidende Kurven schon in geringer Entfernung von diesem sehr große Abstände aufweisen können. Nernst stellt daher die neue Hypothese auf, daß bei Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen die A- und die Q-Kurven sich im absoluten Nullpunkte nicht schneiden, sondern tangieren, so daß die Differenz $Q - A$ auch bei endlichen Entfernungen vom Nullpunkte klein sein muß.

Der mathematische Ausdruck für diese Annahme, daß die A- und Q-Kurve am Nullpunkt die gleiche Tangente besitzen, ist bekanntlich:

$$\lim_{T=0} \left(\frac{dA}{dT}\right) = \lim_{T=0} \left(\frac{dQ}{dT}\right) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (9)$$

Unter Benutzung von (7) und (4) folgt:

$$\lim_{T=0} (\alpha \ln T + \beta T + Const.) = \lim_{T=0} (-\alpha - \beta T).$$

Diese Gleichung kann nur erfüllt sein, wenn

$$\text{a)} \quad \alpha = 0$$

und

$$\text{b)} \quad Const. = 0$$

ist; dann ist

$$\lim_{T=0} \left(\frac{dA}{dT}\right) = \lim_{T=0} \left(\frac{dQ}{dT}\right) = 0.$$

[1]) Göttinger Nachrichten 1906, 1. Berl. Akad. Ber. 1906, S. 933. (Math. Phys. Klasse.)

[2]) Auch das Glied $\alpha T \ln T$ konvergiert für $T = 0$ zu Null.

(10a) und (10b) verlangen, entgegengesetztes Vorzeichen haben. Dies ist z. B. der Fall bei allen Metallfällungen, wie $Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$, die in den galvanischen Elementen den stromliefernden Vorgang bilden. Nach einer Zusammenstellung von Richards[1]) ist:

Reaktion	$\frac{dQ}{dT}$	$\frac{dA}{dT}$
$Ni + CuSO_4$	+ 31	— 69
$Fe + CuSO_4$	+ 41	— 75
$Zn + CuSO_4$	— 17	+ 10
$Mg + CuSO_4$	+ 106	+ 620
$Fe + NiSO_4$	+ 10	+ 3
$Zn + NiSO_4$	— 50	+ 75
$Mg + NiSO_4$	+ 75	— 550
$Zn + FeCO_4$	— 60	+ 76
$Mg + FeSO_4$	+ 65	— 540
$Mg + ZnSO_4$	+ 124	— 623

Die Zahlen sind in „Mayer"[2]) angegeben. $\frac{dA}{dT}$ und $\frac{dQ}{dT}$ haben, wie es die Nernstsche Theorie verlangt, stets entgegengesetztes Vorzeichen; ihre absoluten Werte sind nicht, wie es die exakte Gültigkeit von Gleichung (10a) und (10b) verlangen würde, gleich, doch läßt sich dies durch die sicher zutreffende Annahme erklären, daß die Gleichungen (4) für die spezifischen Wärmen der beteiligten Stoffe nicht streng gelten.

Eine weitere interessante Konsequenz der Nernstschen Theorie ergibt sich für endotherme Reaktionen. Für alle endothermen von selbst eintretenden Reaktionen muß $\frac{dA}{dT}$ positiv sein, da

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A - [-Q]}{T}$$

und A selbst positiv ist. Daher muß die Reaktionswärme Q mit steigender Temperatur abnehmen, d. h. stärker negativ werden, ihr absoluter Betrag wächst also. Nach Gleichung (3 a) muß daher

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 137 (1903).

[2]) 1 Mayer ist diejenige Wärmekapazität, die durch Zuführung von 1 Joule um 1° C gesteigert wird.

die spezifische Wärme eines sich von selbst unter Wärmeabsorption umsetzenden Systems stets zunehmen. Eine Bestätigung dieser Folgerung, die aus den beiden Hauptsätzen der Thermodynamik allein nicht abgeleitet werden kann, findet sich in der Tatsache, daß bei allen Stoffen die unter Wärmeabsorption entstehende flüssige Phase die größere spezifische Wärme besitzt als die feste. Dieses Resultat hat schon van 't Hoff abgeleitet und durch eine ausführliche Tabelle belegt [1]), doch ist sein Beweis nicht bindend [2]).

Nernst hat die auf Grund der neuen Hypothese abgeleitete Formel (10 b) für die Affinität einer Reaktion zwischen festen Stoffen benutzt, um auch die Affinität beliebiger Gasreaktionen aus thermischen Größen zu berechnen. Die Affinität einer Reaktion zwischen festen Stoffen kann man nämlich stets darstellen (vgl. S. 72) durch eine Formel:

$$A = RT(\ln K - \Sigma \ln c^{\nu}) \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (11)$$

Die Größen c sind die Sättigungskonzentrationen der an der Umsetzung teilnehmenden Stoffe in irgend einem Lösungsmittel oder im Gasraum, ν die Molekelzahlen, mit denen sie sich umsetzen, und K ist die Gleichgewichtskonstante in diesem Lösungsmittel. Betrachten wir als Lösungsmittel den Gasraum, so sind die c den Dampfdrucken proportional, die die festen Stoffe bei der Temperatur T besitzen, und K ist die Gleichgewichtskonstante zwischen den entsprechenden Gasen. Voraussetzung für die Gleichung (11) ist wiederum, daß die Dämpfe der festen Stoffe sich wie ideale Gase verhalten.

Sowohl K wie die Größen c sind von der Temperatur abhängig, und ihre Abhängigkeit ist nach S. 103 und 106 gegeben durch die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{d \ln K}{dT} &= -\frac{Q}{RT^2} \\ \frac{d \ln c_1}{dT} &= -\frac{\lambda_1}{RT^2} \\ \frac{d \ln c_2}{dT} &= -\frac{\lambda_2}{RT^2} \end{aligned}\right\} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (12)$$

. . . .

[1]) Boltzmann-Festschrift 1904, S. 233.

[2]) Vgl. auch Arrhenius, Untersuchungen über die galvanische Leitfähigkeit der Elektrolyte. Ostwalds Klassiker, Nr. 160, S. 129.

nichts anderes wie die Wärmetönung bei der Um-
-en Stoffe, α ist nach Gleichung (9a) $= 0$; somit
(14) mit (10b) identisch, wenn $J = \Sigma i$ ist, d. h.
thermodynamisch unbestimmte Konstante
on additiv aus den Dampfdruckkonstanten
-n an der Umsetzung teilnehmenden Stoffes
-tzt. Dadurch wird die Berechnung der Gleich-
-te K jeder Gasreaktion für beliebige Tempera-
-hung (13) aus der Wärmetönung, den spezifischen
n Dampfdruckkonstanten der einzelnen Reaktions-
-glicht. Sind wir einmal im Besitze der spezifischen
-er Dampfdruckkonstanten aller Stoffe, so können
-s aus der Wärmetönung jeder beliebigen Reaktion
- der Reaktion und die Größe der chemischen Ver-
-ft berechnen. Bisher sind wir jedoch von diesem
entfernt, da unsere Kenntnisse der spezifischen
Dampfdruckkonstanten besonders bei tiefen Tem-
mangelhaft sind. Nernst hat zwar die Größen i
- einfacher Elemente und Verbindungen aus dem
-aterial berechnet, doch bezeichnet er selbst die
-ebenen Werte als provisorisch. Mit ihrer Hilfe
Gleichung (13) für einige Gasreaktionen, wie die
- Wasserdampfes, der Kohlensäure, des Ammoniaks,
- Anzahl heterogener Reaktionen zwischen festen
-sen, quantitativ bestätigen [1]. Die neue Hypothese
-ung der A- und Q-Kurven am Nullpunkt scheint
-ie die beiden Hauptsätze der Thermodynamik eine
Beziehung zwischen Wärme und Arbeitsfähigkeit

-rnst, Göttinger Nachrichten 1906, S. 1, und Lehrb. d.
Aufl., S. 703 ff. Eine auffallende Bestätigung der von
-en Näherungsformel für den Dissoziationsdruck fester
-d.

Sechstes Kapitel.

Ergebnisse der Affinitätsmessungen.

Die vollständige Zusammenstellung aller bisher ausgeführten Affinitätsmessungen würde den Rahmen dieser Monographie überschreiten und ist auch an dieser Stelle nicht beabsichtigt; sie wird von [illegible] im allgemeinen Rahmen des Abeggschen Handbuches der anorganischen Chemie gegeben werden. Außerdem ist mit den Tabellenwerken, die von der Deutschen Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie demnächst herausgegeben werden, anzunehmen, daß alle bisher ausgeführten einwandfreien Affinitätsmessungen enthalten wird. Hier soll nur in Kürze das [illegible] Ergebnis und seine Bedeutung für die allgemeine Chemie angezeigt werden.

Das Hauptinteresse des Chemikers muß sich auf die Beziehungen richten, die zwischen den Verwandtschaftskräften eines Stoffes und seinen übrigen Eigenschaften bestehen. Sind diese Beziehungen bekannt, so kann das Verhalten jedes gegebenen Stoffes bei beliebigen chemischen Einwirkungen vorher berechnet werden, und die Chemie hat den großen Schritt von der rein beschreibenden Systematik zur erklärenden Wissenschaft vollbracht. Doch sind wir von diesem Ziele noch sehr weit entfernt; denn es muß nachdrücklich betont werden, daß die Affinität ja nicht eine Eigenschaft eines Stoffes schlechtweg, sondern stets eine Beziehung zwischen mehreren Stoffen, den Ausgangs- und Endprodukten einer jeden Reaktion, ausdrückt. Jeder Stoff, z. B. jedes Element, wird daher eine ungeheure Mannigfaltigkeit von Verwandtschaftskräften betätigen können, deren Gesamtheit unübersehbar ist, sofern es nicht gelingt, eine systematische Ordnung in ihr aufzufinden.

Glücklicherweise hat uns die Erfahrung eine solche gesetzmäßige Ordnung gelehrt. Denn eine Übersicht über die bisher ausgeführten Affinitätsmessungen zeigt die wichtige und wohl ausnahmslos bestätigte Tatsache, daß bei allen einfachen chemischen

Umsetzungen zwischen anorganischen Stoffen die treibenden Verwandtschaftskräfte in einer gesetzmäßigen Beziehung zu der Stellung der sich umsetzenden Elemente im periodischen System stehen. Dieser Satz soll durch einige Beispiele erläutert werden.

1. Reaktionen zwischen Verbindungen.

a) Zwischen Metalloxyden und Wasser. Die meisten Metalloxyde vereinigen sich bei Zimmertemperatur mit Wasser zu Hydroxyden, z. B. $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$. Dem Hydroxyd kommt eine für jede Temperatur bestimmte Dissoziationsspannung an Wasserdampf zu, deren Größe ein Maß für die Zerfallstendenz des Hydroxyds und daher auch für seine Bildungsaffinität ist (vgl. Kapitel 3, S. 53). Da die Hydratation stets unter Wärmeentwickelung verläuft, so muß die Spaltung durch Temperaturerhöhung begünstigt werden. Die vollständige Spaltung in Oxyd und Wasserdampf von Atmosphärendruck wird also erst bei einer um so höheren Temperatur erreicht werden, je größer die Affinität der Metalloxyde zum Wasserdampf ist. Nach einer Zusammenstellung von Johnston[1]) gilt für diese Dissoziationstemperaturen der Hydroxyde der Erdalkalimetalle die folgende Tabelle:

$Mg(OH)_2$ = etwa 160°	$Sr(OH)_2$ = 778°
$Ca(OH)_2$ = 547°	$Ba(OH)_2$ = 998°

Die Affinität wächst also innerhalb dieser Gruppe des periodischen Systems mit steigendem Atomgewicht.

b) Ähnliche Beziehungen gelten für die Verwandtschaftskräfte der Metalloxyde zum Kohlendioxyd, also für die Bildung der Carbonate, z. B. nach der Gleichung $CaO + CO_2 = CaCO_3$. Nach Brill[2]) und Finkelstein[3]) sind die Dissoziationstemperaturen der Erdalkalicarbonate für

$$CaCO_3 = 825^0\,C,$$
$$SrCO_3 = 1155^0\,C,$$
$$BaCO_3 = 1350^0\,C.$$

---

[1]) Privatmitteilung; die Abhandlung wird demnächst in der Zeitschr. f. physik. Chemie erscheinen.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 45, 275 (1905).

[3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 1585 (1906).

Die Affinität zum Kohlendioxyd steigt ebenso wie die zum Wasserdampf mit steigendem Atomgewicht.

c) Reaktionen in Lösungen. Nach Kapitel 3, S. 67, ist die Affinität eines Salzes zu einem Lösungsmittel bei Bildung einer normalen Lösung bei annähernd vollständiger Dissoziation durch die Löslichkeit gegeben. Demgemäß zeigt die Erfahrung fast durchgehend, daß in einem und demselben Lösungsmittel die Löslichkeit von Salzen mit gemeinsamem Anion mit dem Atomgewicht des Kations kontinuierlich wächst oder abnimmt, und ebenso bei Salzen mit gemeinsamem Kation die Löslichkeit sich stets mit dem Atomgewicht des Anions ändert. Allerdings gelten diese Beziehungen wiederum nur innerhalb einer Gruppe des periodischen Systems, d. h. für einander nahestehende Elemente.

Für Wasser gelten z. B. folgende Zahlen (die Löslichkeiten sind in Molen pro Kilogramm Wasser bei 20° angegeben und den Landolt-Börnsteinschen Tabellen entnommen):

$MgSO_4 > 2{,}86$ [1]	$PbCl_2 = 3{,}58 \cdot 10^{-2}$
$CaSO_4 > 1{,}47 \cdot 10^{-2}$	$PbBr_2 = 2{,}09 \cdot 10^{-2}$
$SrSO_4 = 5{,}45 \cdot 10^{-4}$	$PbJ_2 = 0{,}148 \cdot 10^{-2}$
$BaSO_4 = \text{ca. } 1 \cdot 10^{-5}$	
$MgCrO_4 > 5{,}2$ [1]	$AgCl = 1 \cdot 10^{-5}$
$CaCrO_4 = 3 \cdot 10^{-2}$	$AgBr = 5 \cdot 10^{-8}$
$SrCrO_4 = 6 \cdot 10^{-3}$	$AgJ = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$
$BaCrO_4 = 1{,}4 \cdot 10^{-5}$	

Die Tabelle ließe sich noch beliebig erweitern, doch treten bei leicht löslichen Salzen dadurch Verwickelungen ein, daß der Dissoziationsgrad der gesättigten Lösungen nicht bekannt ist, die einfachen Lösungsgesetze ihre Gültigkeit verlieren und daher die Löslichkeit kein direktes Maß für die Lösungsaffinität ist.

d) Affinität der Komplexbildung. Auch die Tendenz der einzelnen Ionen, durch Addition von Neutralteilen (neutralen Molekeln) in komplexe Ionen überzugehen, ist eine deutliche Funktion ihres Atomgewichts und ihrer Gruppenstellung. Da sich die Komplexbildung im homogenen System abspielt, so ist die Gleichgewichtskonstante, die sogenannte Komplexkonstante, ein Maß für die Affinität (vgl. S. 44 u. 84). Nach den Messungen von

[1]) Die angegebenen Zahlen gelten für kristallwasserhaltige Salze, die Löslichkeiten der wasserfreien Salze, die gegenüber den Hydraten unbeständig sind, sind jedenfalls größer.

Abegg, Bodländer und ihren Mitarbeitern[1]) wächst die Tendenz, anionische Komplexe zu bilden, bei den Halogenen stets in der Reihe Cl, Br, J, und ähnliches gilt für die Gruppen Cu, Ag, Au und Zn, Cd, Hg. Über die Komplexbildungstendenz der Alkalien und Erdalkalien, die jedenfalls viel schwächer ist als die der edleren Metalle, liegen noch keine vergleichbaren quantitativen Messungen vor, doch scheint auch hier ein Zusammenhang mit der Gruppenreihenfolge zu bestehen.

2. Reaktionen zwischen den Elementen.

Die Affinitätskräfte, die zwischen den einzelnen chemischen Elementen bestehen, sind zahlenmäßig nur zum allerkleinsten Teile bekannt. Genaue Messungen liegen bisher nur für die Wasserstoffverbindungen der Halogene, einige Metallsauerstoffverbindungen und Metallhalogenverbindungen vor (vgl. S. 60, 67 u. 95). Die Verwandtschaftskraft zwischen den Schwermetallen und den Halogenen kann aus der elektromotorischen Kraft des galvanischen Elementes: Metall | gesättigte Lösung des Metall-Halogensalzes | Halogenelektrode berechnet werden, ferner aus ähnlich zusammengesetzten Ketten, bei denen das geschmolzene oder feste Halogensalz den Elektrolyten bildet[2]).

Wiederum zeigt sich, soweit das Beobachtungsmaterial vorliegt, durchweg innerhalb einzelner Gruppen des periodischen Systems eine stetige Änderung der Affinität mit dem Atomgewicht. Bei den Halogenen nimmt die Verwandtschaftskraft zum Wasserstoff mit steigendem Atomgewicht ab, desgleichen in der sechsten Gruppe (Wasser, Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff). Die Sauerstoffaffinität der Gruppe Zink, Cadmium, Quecksilber nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Wir sind jedoch bisher nur im Besitz so weniger quantitativer Messungen, daß wir die allgemeine Abhängigkeit der Affinitäten von der Gruppenstellung der reagierenden Elemente nicht mit Sicherheit behaupten könnten, wenn es nicht möglich, die fehlenden Affinitätswerte wenigstens annäherungsweise abzuschätzen.

Die Möglichkeit, dieses zu tun, gewährt uns die Beziehung zwischen der Affinität und der Wärmetönung. Wie im

[1]) Abegg u. Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **20**, 453 (1899).
[2]) Vgl. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze **3**, Halle 1906, ferner Katayama, Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 566 (1908).

Kapitel 2 und 5 eingehend erörtert wurde, ist zwar die Wärmetönung einer Reaktion kein genaues Maß für die Arbeit, die bei der Umsetzung geleistet werden kann, und daher auch nicht für die Größe der die Umsetzung hervorrufenden Kräfte, doch besteht erfahrungsgemäß eine häufig, besonders bei Reaktionen zwischen festen und flüssigen Stoffen, recht nahe Übereinstimmung zwischen beiden Größen, über deren Ursachen das Nernstsche Theorem Aufklärung gibt (S. 113). Man ist daher berechtigt, in erster, grober Annäherung die Wärmetönung als Maß für die Affinität anzusehen, bzw. zu schließen, daß sich die Affinitätskräfte, die eine Gruppe von ähnlichen Elementen (z. B. Metallen) gegen ein und denselben Stoff (z. B. ein Halogen) ausüben, in derselben Reihenfolge anordnen werden, wie die Wärmetönungen, die bei den entsprechenden Vereinigungen auftreten. Eine Zusammenstellung dieser molekularen Bildungswärmen [1]) zeigt nun eine sehr deutliche Abhängigkeit vom Atomgewicht der reagierenden Elemente.

Molekulare Bildungswärme der Alkalihalogenide.

LiF	?	NaF	109300	KF	110000
LiCl	93800	NaCl	97800	KCl	105600
LiBr	80000	NaBr	86100	KBr	95300
LiJ	61200	NaJ	69100	KJ	80100

Molekulare Bildungswärme der Erdalkalihalogenide.

MgF_2	208000	CaF_2	213700
$MgCl_2$	152000	$CaCl_2$	169800
$MgBr_2$	121700	$CaBr_2$	140850
MgJ_2	89800	CaJ_2	107250
SrF_2	221000	BaF_2	226000
$SrCl_2$	184700	$BaCl_2$	196700
$SrBr_2$	158100	$BaBr_2$	172400
SrJ_2	123100	BaJ_2	149700

Molekulare Bildungswärme der Halogenverbindungen der Zinkgruppe.

ZnF_2	144000 [2])	CdF_2	127000 [2])	HgF_2	?
$ZnCl_2$	97200	$CdCl_2$	93240	$HgCl_2$	31300
$ZnBr_2$	76000	$CdBr_2$	75200	$HgBr_2$	24500
ZnJ_2	49200	CdJ_2	49200	HgJ_2	14400

[1]) Nach Landolt-Börnstein.

[2]) Die Zahlen beziehen sich auf gelöstes ZnF_2 und CdF_2 und sind daher mit den übrigen nicht streng vergleichbar.

In allen Tabellen zeigt sich, daß die Bildungswärme und daher auch wahrscheinlich die Affinität eines Metalles zu den verschiedenen Halogenen ebenso wie die des Wasserstoffs mit wachsendem Atomgewicht des Halogens abnimmt. Die Affinität eines Halogens zu verschiedenen Metallen wächst in den Hauptgruppen des periodischen Systems (Li-K, Mg-Ba) mit dem Atomgewicht des Metalles, in der Nebengruppe (Zn-Hg) sinkt sie dagegen.

Ordnet man die Oxyde der Schwermetalle nach der Größe ihrer Bildungswärme, so erhält man folgende Reihenfolge:

MnO	90800 cal	NiO	59700 cal
ZnO	85000 „	PbO	50300 „
SnO	70300 „	CuO	37200 „
CdO	< 65700[1] „	HgO	20700 „
FeO	64600 „	Ag_2O	4200 „
CoO	63800 „		

Die Affinität der Metalle zum Sauerstoff (schätzungsweise gleich der Wärmetönung gesetzt) ändert sich also in einer Reihe, die unter dem Namen der Voltaschen Spannungsreihe bekannt ist, und die das Vorzeichen der elektrischen Ladung bestimmt, die zwei Metalle bei gegenseitiger Berührung annehmen. Zur Erklärung dieses Parallelismus ist folgendes zu bemerken: Die Metalle nehmen nur dann eine Spannungsdifferenz gegeneinander an, wenn die sich berührenden Oberflächen nicht völlig trocken und rein, sondern durch eine, wenn auch geringe Feuchtigkeitsschicht, oder durch eine Elektrolytlösung getrennt sind[2]. Die Ursache des Volta-Effekts ist demnach die gleiche, die die EMK eines aus zwei verschiedenen Metallen zusammengesetzten galvanischen Elementes bedingt, nämlich die verschieden starke Tendenz der einzelnen Metalle, positive Elektrizität aufzunehmen und in den Ionenzustand überzugehen (vgl. Kapitel 4, S. 79). Je größer der elektrolytische Lösungsdruck eines Metalles ist, um so stärker negativ muß es sich bei Berührung mit einer Lösung aufladen. Die Tendenz, in den elektrisch geladenen Ionenzustand überzugehen, ist von Abegg und Bodländer als Elektroaffinität bezeichnet worden[3]. Dieser Ausdrucksweise liegt die Anschauung

[1] Die Zahl 65700 ist die Bildungswärme von $Cd(OH)_2$.
[2] Vgl. z. B. Greinacher, Ann. d. Phys. (4) 16, 708 (1905).
[3] Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 453 (1899).

und rechts die Halogene als Anionenbildner. In den vertikalen Gruppen findet eine Abstufung derart statt, daß in den Hauptgruppen (Alkalien und Erdalkalien) die positive Elektroaffinität mit steigendem Atomgewicht zunimmt, in den Nebengruppen (Kupfer, Silber, Gold; Zink, Cadmium, Quecksilber) dagegen abnimmt. Die negative Elektroaffinität nimmt mit steigendem Atomgewicht ab. Die Elemente der mittleren Gruppen des periodischen Systems zeigen weniger stark ausgeprägte Elektroaffinität; sie fungieren je nach den Umständen und der polaren Natur des anderen Verbindungsbestandteils als Anionen- oder Kationenbildner.

Die mit Elektroaffinität bezeichnete und dieser Systematisierung zugrunde gelegte Größe mißt die Arbeit, die bei der Auflösung des betreffenden Elementes zu einer Ionenlösung in Wasser als Lösungsmittel gewonnen werden kann. Sie ist also keine unveränderliche Eigenschaft des Elementes selbst, sondern, wie jede Affinitätskraft, von der Natur aller miteinander reagierenden Stoffe, also auch der des Lösungsmittels, abhängig. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Elektroaffinität in anderen Lösungsmitteln, z. B. in einem Alkohol, einen anderen Zahlenwert besitzen wird als in Wasser. Doch legen die für die in Wasser gemessene Elektroaffinität gefundenen Beziehungen zu dem von jedem Lösungsmittel unabhängigen periodischen System die Annahme nahe, daß wenigstens die Reihenfolge der Elektroaffinitäten in allen Lösungsmitteln die gleiche ist, und nur die absoluten, nicht aber die relativen Werte vom Lösungsmittel abhängig sind. Eine experimentelle Entscheidung dieser Frage ist zurzeit noch nicht möglich, da die Berechnung der Elektroaffinität nach der Nernstschen Formel $\left(E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}\right.$, vgl. S. 85$\left.\right)$ die Kenntnis der Ionenkonzentration c in dem betreffenden Lösungsmittel voraussetzt und diese uns bei den nicht wässerigen Lösungen im allgemeinen mangelt. Jedenfalls sind die Versuche von Carrara und Agostini[1]) über die Potentiale von Zink, Cadmium und Kupfer in Methylalkohol, sowie einige theoretische Betrachtungen von Baur[2]) als Stütze dieser Auffassung zu bezeichnen.

---

[1]) Gazz. chim. ital. 35, I, 132; nach einer Umrechnung durch Sackur, Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 386 (1905).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 936 (1905).

Schlußbetrachtung.

Diese kurze Übersicht über die Ergebnisse der bisherigen Affinitätsmessungen zeigt, daß das periodische System der Elemente sich für die Affinitätslehre, wie für so viele andere Zweige der anorganischen Chemie, als zuverlässiger und unentbehrlicher Führer bewährt; es wird uns sogar möglicherweise den Weg weisen, das Wesen der chemischen Verwandtschaftskräfte auf die den inneren Zusammenhalt der einzelnen Atome bedingenden Kräfte, die wahrscheinlich elektrischer Natur sind, zurückzuführen. Denn es zeigt sich fast durchweg, daß die absolute Größe der Verwandtschaftskraft zweier Elemente um so größer ist, je größer ihr Abstand im periodischen System ist (vgl. z. B. die Tabelle der Bildungswärmen der Metallhalogenide, S. 124). Nach Tammann sind Elemente, die einer und derselben Gruppe angehören, mit verschwindend wenigen Ausnahmen überhaupt nicht befähigt, Verbindungen miteinander einzugehen [1]. Die Elemente zeigen also untereinander ähnliche polare Verschiedenheiten, wie sie sie der positiven und negativen Elektrizität gegenüber betätigen. Die Verwandtschaftskraft der Metalle zum Sauerstoff stuft sich in der gleichen Weise ab wie ihre Elektroaffinität; zwischen den chemischen Affinitätskräften und der Elektroaffinität müssen daher nahe Beziehungen herrschen. Die alte Berzeliussche Auffassung, daß die ersteren lediglich auf der elektrostatischen Anziehung der polar verschieden geladenen Atome beruhe, ist allerdings aufzugeben, da sonst die elektrolytische Spaltung eines Salzes in die freien Ionen mit einem vollständigen Zerfall der Verbindung in die freien Elemente gleichbedeutend wäre. Eher scheint es, als ob chemische Affinitäten und Elektroaffinität gleiche Ursachen hätten. Es bleibe dahingestellt, ob man außer den polar verschiedenen Anziehungskräften den einzelnen Atomen auch nichtpolare Anziehungskräfte nach Art der Gravitationskraft zuschreiben muß, wie es z. B. Nernst zur Erklärung der aus gleichen Atomen bestehenden Molekeln O_2, N_2 usw. tut [2], oder ob man mit Abegg nur polare Affinitätskräfte annehmen will, von denen jedes Atom beiderlei Arten, aber in verschiedener Stärke, be-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 113 (1906).
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 40, 4625 (1907).

tätigt, so daß auch gleichartige Atome sich mit entgegengesetzt polaren Kräften aneinander binden können [1]). Solange man die chemischen Atome als unteilbare letzte Einheiten auffaßt, wird man auch die chemische Verwandtschaftskraft als eine ihrem Wesen und ihren Gesetzen nach selbständige Kraft den übrigen Naturkräften, z. B. der Gravitation, der magnetischen und elektrischen Kraft an die Seite stellen müssen. Sofern es jedoch gelingt, die verschiedenen chemischen Atome in Aggregate kleinerer Uratome, etwa der Elektronen, aufzulösen, dann wird auch die Affinität sich lediglich als die Resultierende der Kräfte darstellen, deren Ausgangspunkte die Teilchen der Urmaterie sind. Wir sehen also, welch innigen Zusammenhang der Affinitätsbegriff mit diesen tiefsten Fragen der Physik und Chemie besitzt. Eine möglichst vollständige zahlenmäßige Kenntnis der zwischen den einzelnen Elementen waltenden Verwandtschaftskräfte dürfte einer der besten Wege sein, sich dem letzten Ziele unserer Wissenschaft auf experimenteller Basis zu nähern.

---

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 39, 330 (1904).

Druckfehlerverzeichnis.

S. 89, Zeile 22 von oben lies E_2 statt E_1 und E_1 statt E_2.

S. 95, Zeile 13 „ „ „ $RT\, ln \frac{1}{C_{Ag}} = +$ 0,771 Volt statt
$RT\, ln\, C_{Ag} = -$ 0,771 Volt.

S. 95, Zeile 3 von unten lies Cl statt Ce.

Berichtigung.

Anmerkung auf S. 118 muß lauten:

Diese Werte $\lambda_1 \ldots$ bedeuten die innere Verdampfungswärme (bei konstantem Volumen); sie unterscheiden sich von der molekularen Verdampfungswärme unter konstantem Druck L um die Größe RT, die der äußeren Arbeitsleistung bei der Verdampfung eines Moles entspricht. Denn es gilt nach der Clausiusschen Gleichung für die Verdampfung unter konstantem Druck

$$\frac{d \ln p}{dT} = -\frac{L}{RT^2}.$$

Nun ist die Konzentration $c = \frac{p}{RT}$, und mithin

$$\frac{d \ln c}{dT} + \frac{d \ln RT}{dT} = -\frac{L}{RT^2}; \quad \frac{d \ln c}{dT} = -\frac{L}{RT^2} - \frac{1}{T} = -\frac{(L + RT)}{RT^2}.$$

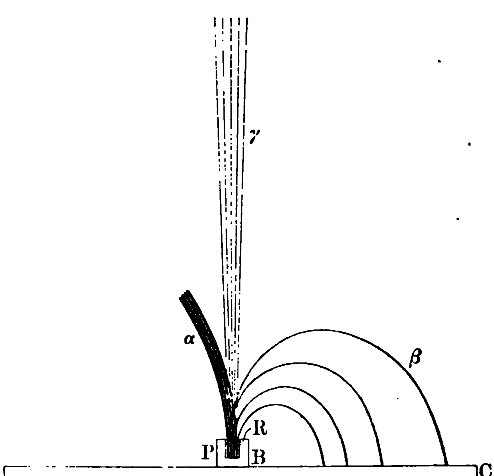
Da L negativ ist, ist der Zahlenwert von $L + RT < L$.



4000. 1. 08.

gezählt und besprochen, so daß wir in ihm zurzeit wohl die wissenschaftlich vollständigste und empfehlenswerteste Beschreibung der so rätselhaften Tatsachen haben. Das große reichhaltige Material ist in fünf Kapitel eingeteilt. Das erste ist der Radioaktivität des Urans und Thors und den radioaktiven Materialien gewidmet; im zweiten kommen die neuen radioaktiven Substanzen, besonders das Radium, seine Abscheidung und seine Eigenschaften zur Besprechung; im dritten wird die Strahlung der neuen radioaktiven Substanzen behandelt und im vierten die induzierte Radioaktivität. Im letzten wird die Natur und Ursache der Erscheinungen der Radioaktivität erörtert. Ein zuverlässiges, vom Übersetzer weitergeführtes Literaturverzeichnis bildet den Schluß.

Vierteljahrsberichte des Wiener Vereins für Förderung des physikalischen und chemischen Unterrichts: Mit den Untersuchungen der Madame Curie über radioaktive Substanzen ist diese Sammlung auf das glücklichste begonnen worden. Die Entdeckung eines neuen Wissenszweiges, der Physiker u. Chemiker in gleicher Weise interessiert, wird hier von den Entdeckern selbst geschildert. — Nach einer historischen Einleitung wird die Methode zur Messung der Strahlungsintensität der Uran- und Thorverbindungen und verschiedener radioaktiver Mineralien mittels Messung der Leitfähigkeit der Luft unter der Einwirkung dieser Substanzen beschrieben. Bei der Messung der Pechblende, des Chalkoliths und des Autunits wurde die auffallende Tatsache



entdeckt, daß diese Mineralien in höherem Grade radioaktiv sind als Uran und Thor selbst. Es lag die Vermutung nahe, daß in den erwähnten Mineralien hochradioaktive Substanzen enthalten seien und die nächste Aufgabe der Curies war nun die Isolierung dieser Substanzen. Es wurden drei gefunden: das Polonium, das Radium und das Aktinium; vollständig gelang nur die Isolierung der Radiumsalze, deren Spektrum sich auch mit zunehmender Reinheit auffallend von jenen des Baryums unterschied, während Polonium dasselbe Spektrum lieferte wie die Wismutverbindungen, aus denen es abgeschieden wurde. Ebenso gelang es, das Atomgewicht des Radiums (225) zu bestimmen, nach welchem das Radium in der Mendelejeffschen Tabelle unter dem Baryum in der Kolumne der Calciumgruppe und in die Zeile, welche Uran und Thor enthält, gehört.

Daß die Entdecker des Radiums selber uns die Geschichte ihrer Forschungen erzählen, gewährt der Abhandlung einen ganz besonderen Reiz.

Die Übersetzung ist von Herrn Dr. Walter Kaufmann, der vor kurzem für seine Forschungen auf dem Gebiete der Elektronentheorie einen Preis von der kaiserl. Akademie zu Wien erhalten hat.


F
3 cm
10 cm
S_2
S_1
D
B
Eisen
Dieses höchst verdienstvolle Unternehme
genden Bedürfnisse entspricht, weil gerad
den Gebieten der Naturerkenntnis nur a
Zeitschriften zu entnehmen sind, bringt al
eine Darstellung der Untersuchungen an
über das scheinbar so rätselhafte Verhalt
vom Verfasser in ausnehmend interessan
und dürfen wohl das weiteste Interesse
atomistische Theorie der Elektrizität, wel
in das Wesen der elektrischen Erschein
beantworten, deren Lösung Jahrhunderte
Elektrizität? basiert auf der Untersuchu
weitere Kreise verständlich geschriebene
stellen. Die Behandlung des Themas ist
Beigabe einer großen Anzahl
zu loben, welche die textliche Klarh
Ausführlicher Verlags

schen Vorstellungen und der modernen Elektronentheorie darstellen und dabei gleichzeitig des berühmten Verfassers eigene Anschauungen über den Aufbau der Atome entwickeln, wobei die radioaktiven Elemente eine besonders eingehende Besprechung erfahren. Die Ausführungen enthalten nur vereinzelte mathematische Ableitungen und können jedem Studierenden empfohlen werden.

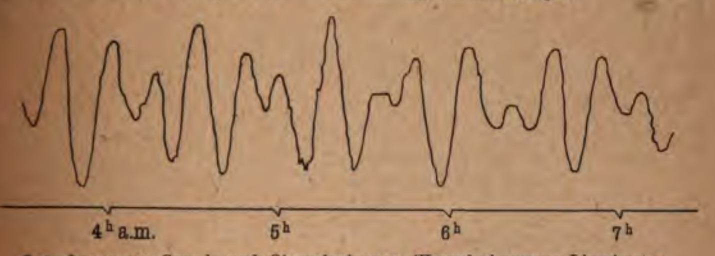
Chemiker-Zeitung: . . . Ich bin der Zustimmung aller Fachgenossen sicher, wenn ich behaupte, daß zu der Entwickelung der Elektronik, dieser neuen Disziplin der Physik, kaum jemand mehr beigetragen hat als J. J. Thomson durch seine zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen, und nicht minder durch sein zusammenfassendes Werk Conduction of Electricity through Gases. Es ist deshalb mit besonderer Freude zu begrüßen, daß dieser bahnbrechende Forscher es unternommen hat, seine „Ansichten über die Natur der Elektrizität, über die Vorgänge, welche im elektrischen Felde stattfinden,



und über den Zusammenhang zwischen elektrischer und gewöhnlicher Materie“ in einer so anschaulichen und anregenden Weise darzulegen, daß jeder Naturwissenschaftler, nicht nur der Physiker, das Buch verstehen kann und durch die Lektüre reichen Genuß und Gewinn haben wird. Populär im gewöhnlichen Sinne des Wortes ist die Schrift allerdings nicht gehalten, d. h. sie ist keine Kaffee-Lektüre, gibt nicht nur einen Überblick über die gewonnenen Resultate, sondern versucht in den ersten 3 Kapiteln: „Darstellung des elektrischen Feldes durch Kraftlinien, Elektrizität und gebundene Maße, Wirkungen der Beschleunigungen der Faradayschen Röhren“, den Leser mit der Faraday-Maxwellschen Kraftlinienvorstellung und der ihr von J. J. Thomson gegebenen Erweiterung bekannt zu machen. Für den Physiker, speziell für den Lehrer der Physik, eine Fundgrube anschaulicher Darstellungen und Gedankengänge. Für den Nichtphysiker eine Anleitung, nicht mühelos, aber doch ohne das schwere Rüstzeug der höheren Mathematik, sich einen Einblick zu verschaffen in die Überlegungen, welche aus den Untersuchungen über Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen und Radioaktivität zu dem Begriffe des Elektrons, des Atoms der Elektrizität, geführt haben.

Die einzelnen Teile der Physik (Mechanik, Akustik, Optik und Thermik) werden so durchgenommen, daß man einerseits den Eindruck hat, daß die Seen praktische Beispiele für die Gesetze der Physik bieten, und daß sie andererseits zu tieferem Eindringen in gewisse Fragen der Physik Anlaß geben. Der Verfasser geht dabei so vor, daß er zuerst die physikalischen Gesetze in überaus leicht verständlicher Weise erläutert und sie dann auf die Seen anwendet. Nicht unerwähnt darf bleiben, daß die vorliegende Arbeit die erste zusammenfassende auf diesem Gebiete ist. Obwohl die behandelten Fragen schon lange die Naturforscher beschäftigten, muß man die wissenschaftliche Seekunde doch noch jung nennen; erst Forel hat sie hauptsächlich durch seine Arbeiten am Genfer See ins Leben gerufen. Freiherr von Aufsess hat schon als Studierender eingehende Studien besonders an bayerischen Seen gemacht, deren Ergebnisse er in seiner Doktordissertation: „Über die Farbe der Seen" niedergelegt hat.

In den „physikalischen Eigenschaften" werden aber alle einschlägigen Fragen behandelt, und zwar möglichst eingehend und gründlich, auch wird hier der theoretische Teil, soweit als notwendig, berücksichtigt.

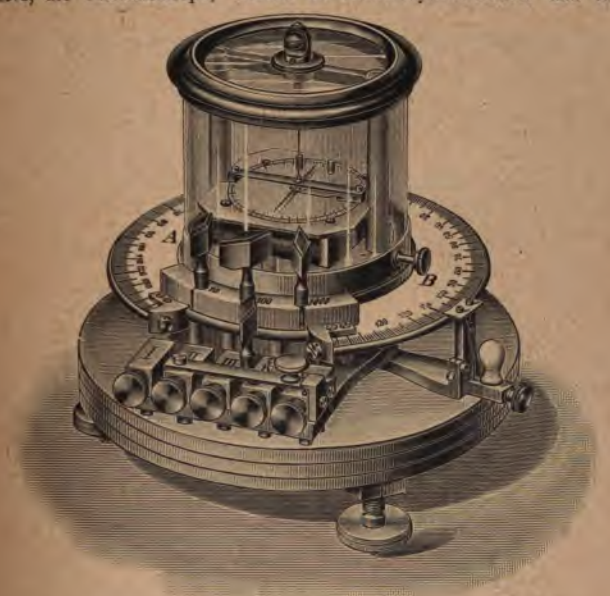


Interferenz von Grund- und Oberschwingung (Kempfenhausener Limnimeter, 25. August 1900).

Die vielen Literaturnachweise machen die vorliegende Arbeit noch wertvoller; die hübsche Ausstattung durch die zahlreichen Figuren fördert das Verständnis; die vielseitigen Gesichtspunkte, von welchen der Gegenstand betrachtet wird, sind geeignet, das Interesse für dieses Thema besonders zu heben.

Himmel und Erde: Wir haben schon einmal Gelegenheit genommen unsere Leser nachdrücklich auf die unter dem Gesamttitel „Die Wissenschaft" unter der Leitung von E. Wiedemann (Erlangen) bei Vieweg erscheinende Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien hinzuweisen. Geistig sehr vornehm gehalten, klar in der Diktion, verfaßt von den ersten Gelehrten, wenden sich die Monographien (vortrefflich ausgestattete Heftchen von etwa 150 Seiten Umfang) an die Wissenschaftler, sowie an jeden Gebildeten. — Dem ersten Hefte von S. Curie über die radioaktiven Stoffe ist rasch eine Reihe anderer gefolgt. Was der Physiker vom weitverbreitetsten Stoffe auf unserem Erdball, dem Wasser, zu sagen weiß, ist fast lückenlos in dem Aufsessschen Buche zusammengefaßt worden. Wir erfahren etwas über die Wellenbewegung an der Oberfläche, die Strömungen, Fortpflanzung des Schalles im Wasser, über die Durchsichtigkeit und die thermischen Verhältnisse. Besonders eingehend behandelt der Verfasser auf Grund eigener Versuche die Durchsichtigkeit und Farbe der Gebirgsseen, wobei er die Frage entscheidet, ob letztere chemischer oder physikalischer Art ist. Wir empfehlen das Buch besonders allen denen, die es lieben, ihre Erholung in einer liebevollen Betrachtung der Natur zu suchen.

zu bringen und durch die Darstellung des Werdeganges auf einem Gebiete der Physik einmal den modernen Fachmann vor Überschätzung der modernen gegenüber den älteren Arbeiten zu bewahren, sodann aber ihm vor Wiederholung eines früher bereits durchgearbeiteten Gedankenganges zu behüten. Sie behandelt in einem ersten Abschnitt die Meßinstrumente. In diesem schildert sie von Strommessern die frühesten Galvanometer, die Spiegelgalvanometer, die Galvanometer mit direkter Ablesung und absoluten Angaben, die Schalttafelinstrumente, die Galvanoskope, endlich die Elektrodynamometer und Wechsel-



strommesser. Daran schließt sie die Betrachtung der Spannungsmesser, der Widerstandsapparate und Selbstinduktionsskalen, die der Apparate zur Messung magnetischer Eigenschaften, der elektrischen Wärmemesser, Elektrizitätszähler, der elektrischen Registrierapparate und Geschwindigkeitsmesser. Der zweite Abschnitt ist der Beschreibung der Meßmethoden gewidmet. Nach Darstellung der Methoden der Strom-, Spannungs- und Widerstandsmessung behandelt er die zur Bestimmung von Selbstinduktion und der Wechselstrommessung. Ein Rückblick macht darauf aufmerksam, daß, während vor einem halben Jahrhundert der Gelehrte die Apparate erdachte, gegenwärtig der Techniker sich ihres Baues, ihrer Weiterentwickelung bis zur Angabe neuer Prinzipien bemächtigt hat. Erschöpfend ist die Darstellung nicht und will sie nicht sein, weil die Schrift gelesen, aber nicht zum Nachschlagen benutzt werden will. Man wird dem um so unbedingter zustimmen können, als Verf. mehr als jeder andere in der Lage war, eine sachgemäße Auswahl des Mitzuteilenden vorzunehmen, da er ja selbst in hervorragender Weise an der Entwickelung der elektrischen Meßapparate und Meßmethoden beteiligt gewesen ist. So wird das Studium dieses Buches ebenso für den Mann der Wissenschaft, wie den der Technik in hohem Maße lohnend sein.

Hochschul-Nachrichten: Im 6. Heft der Wissenschaft sucht der Verfasser den Leser über die Haupteigenschaften und Erzeugungsweisen der elektrischen Schwingungen als der Grundlage für die drahtlose Telegraphie zu orientieren. Es gelingt ihm dies, indem er, von den wichtigsten Entdeckungen Faradays anfangend bis in die neueste Zeit herein, vor dem Leser die grundlegenden Experimente und Anschauungen vorüberziehen läßt, wobei er seine Ausführungen durch zahlreiche sehr übersichtliche schematische Figuren und Abbildungen von experimentellen Anordnungen unterstützt. Die wohlgelungene Darstellung eignet sich nicht bloß für den gebildeten Laien zur Einführung in dieses interessante Gebiet, sondern gibt auch insbesondere den Lehrern der Physik für die Erläuterungen der elektrischen Wellenerscheinungen manch wertvollen Fingerzeig.

Elektrotechnische Zeitschrift: Der Verfasser der vorliegenden Schrift stellt sich die Aufgabe, in gemeinverständlicher Darstellung in den Werdegang und die Grundanschauungen der modernen Elektrodynamik, mit Ausnahme der Elektronentheorie, einzuführen. Der Inhalt umfaßt: Die Entstehungsweise und Kritik der alten Fernwirkungstheorien, die Verdrängung derselben durch die Vorstellungen von Faraday über die Mitwirkung der Medien bei der Übertragung der Kräfte, die Ergänzungen durch Maxwell, die Versuche von Hertz und die weitere Entwickelung auf diesem Gebiete bis zur drahtlosen Telegraphie, die indessen nur kurz gestreift wird. Die Behandlung des Stoffes ist mustergültig und läßt das Buch als recht geeignet erscheinen, dem oben genannten Zwecke zu dienen.

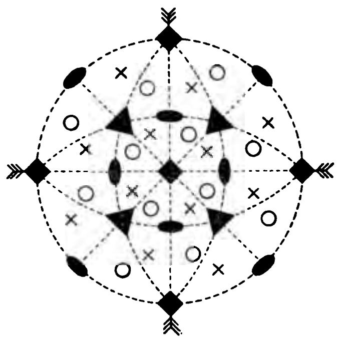


Himmel und Erde: Der Verfasser setzt seinem vortrefflichen Buche die Goetheschen Worte voran: „Die Menge fragt bei jeder neuen bedeutenden Erscheinung, was sie nütze, und sie hat nicht unrecht; denn sie kann bloß durch den Nutzen den Wert einer Sache gewahr werden.“ Diesem Bedürfnisse und Recht des weiteren Leserkreises ist Rechnung getragen durch die eingehende Behandlung der Funkentelegraphie als dem Knotenpunkte, in dem die klassischen Arbeiten von Faraday, Maxwell und Hertz für die Praxis zusammenlaufen. Was die genannten großen Forscher ihren Zeitgenossen und der Nachwelt an neuen Anschauungen, kühnster Logik und experimentellen Beweisen zu bieten wußten, das möge man im Geitlerschen Buche selbst nachlesen. Wir empfehlen auch diesen Band der „Wissenschaft“ allen, die es verschmähen, ein mit Fleiß und Sachkenntnis geschriebenes Werk nervös zu durchblättern.

Komplikationen; Beobachtungen an flächenreichen Zonen; Raumgitter und Punktsysteme; Einfluß des Lösungsmittels.) — VI. Chemische Kristallographie. (Isomorphie; Morphotropie; P. v. Groths neuere Auffassung hierüber; Polymorphie.) — VII. Anhang. (Kristallklassen, Namen und Symbole der Formen nach P. v. Groths physikalischer Kristallographie.)

Die Auswahl aus dem umfangreichen Stoffe der Kristallographie war sicher schwer zu treffen. Trotzdem weist das Buch bei nicht zu großem Umfange eine solche Reichhaltigkeit und Vollständigkeit auf, daß es nicht nur für den Physiker und Chemiker übergenug bringt, sondern auch dem Fachmann eine nicht unwillkommene Gabe sein dürfte. Dem Werke ist eine freundliche Aufnahme zu wünschen.

Zeitschrift für Elektrochemie: Die Kristallographie ist eine geistvolle und anregende Wissenschaft nicht nur für den Mineralogen, der sie am häufigsten braucht, sondern auch für den Chemiker und Physiker, und es ist bedauerlich, daß die letzteren häufig weniger von ihr wissen als recht ist. Gerade an den Chemiker und Physiker in erster Reihe wendet sich das vorliegende Buch, und bei der Verbreitung, welche sich die Viewegsche Sammlung „Die Wissenschaft“ in der kurzen Zeit ihres Bestehens erworben hat, ist der Schrift eine größere Leserzahl gewiß. Ein für einen weiteren Leserkreis bestimmtes Buch stellt dem Verf. eine schwierige Aufgabe; es muß so klar und exakt geschrieben sein, daß es vor der genauesten Kritik besteht, und doch so leicht und anregend, daß es mit Interesse auch von denen gelesen werden kann, die keine besonderen Spezialkenntnisse besitzen. Diese Aufgabe ist von dem Verfasser trefflich gelöst worden; besonders möchte ich auf das dritte Kapitel (Ätz- und Lösungserscheinungen, optische und geometrische Anomalien) und das letzte (Chemische Kristallographie) hinweisen. Die Ableitung der Kristallklassen im zweiten Kapitel ist streng und korrekt, aber vielleicht etwas wenig anschaulich gegeben. Als einen Vorzug will ich auch hervorheben, daß nicht nur die Ergebnisse der bisherigen Forschung zusammengestellt sind, sondern daß die Darstellung den denkenden Leser auch die vielen Lücken klar erkennen läßt, welch in den Grundlagen einer Theorie des „kristallisierten Aggregatszustandes“ noch vorhanden sind. Die vorliegende Monographie ist eine erfreuliche Erscheinung auf dem Büchermarkte, die mit Interesse und Nutzen gelesen werden kann.



Zeitschrift für Naturwissenschaft: Der Inhalt der vorliegenden Schrift ist ein sehr reicher; alle neueren Resultate der Kristallographie sind in derselben besprochen: insbesondere die jetzt gebräuchlichen Arten der Projektion, die Kristallklassen und ihre Symmetrie-Elemente, die zweikreisigen Goniometer, die Zirkularpolarisation der zweiachsigen Kristalle, anomale Ätzfiguren, Translationsflächen als Zwillingsebenen, Gesetz der Komplikation, Untersuchungen über das Wachstum der Kristalle, logische Achsen und endlich Beziehungen zwischen der chemischen Formel und dem Kristallsysteme. Alle Forscher, denen es nicht möglich gewesen ist, die Entwickelung der Kristallographie Schritt für Schritt zu verfolgen, werden hier auf das beste orientiert.

Urteile der Fachpresse.

Chemiker-Zeitung: Eine Schrift von Werner über theoretische Fragen der unorganischen Chemie ist von vornherein des weitestgehenden Interesses sicher. Waren es doch seine Theorien über die Metallammoniaksalze, die seinerzeit Licht in den Wirrwarr komplexer, unorganischer Salze brachten und diesen Stiefkindern der Chemie die Aufmerksamkeit weiterer chemischer Kreise zuzogen. Theorien, die ihre Berechtigung noch weiter dadurch erwiesen, daß sie ihren Schöpfer und andere Unorganiker in zahlreichen Experimentaluntersuchungen zu einer Erweiterung unserer Kenntnisse von diesen merkwürdigen Stoffen veranlaßten, wodurch rückwirkend die Theorie wieder gestützt und erweitert wurde. Unzweifelhaft verdanken wir Werner einen der größten Fortschritte, den die unorganische Chemie seit langem gemacht hat. Der Wunsch nach einer zusammenfassenden Darstellung der neuen Lehre war in weiten Kreisen rege; daß Werner sie selbst geliefert hat, muß mit großem Danke aufgenommen werden. Der vorliegende Band (Die Wissenschaft. Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. 8. Heft), umfaßt drei, ihrer Reihenfolge nach an Umfang steigende Abschnitte. Den Anfang macht eine kurze Darstellung der neueren Anschauungen über die Systematik der Elemente; hier wird das Wernersche Periodensystem näher besprochen. Es folgt ein Abschnitt über die Verbindungen erster Ordnung und die Lehre von der Wertigkeit, in dem namentlich die Schwierigkeiten größeres Interesse erwecken, die sich der Lehre von den Einzelvalenzen und der Fixierung der Einzelvalenzen an bestimmte Punkte des Atoms und in bestimmte Richtungen vom Atome weg entgegenstellen. Statt der Einzelvalenzen ist zweckmäßiger die Gesamtaffinität des Atoms als Ausgangspunkt für die weiteren Betrachtungen zu wählen. Darauf bauend bringt der dritte, etwa Dreiviertel des Werkes umfassende Hauptteil die Lehre von den Verbindungen höherer Ordnung und die Lehre von der Koordination, also das Gebiet, auf dem das Schwergewicht der Wernerschen Forschungen ruht. Hier werden die Anlagerungsverbindungen, die Lehre von der Koordinationszahl, die Einlagerungsverbindungen und die Lehre von der Isomerie unorganischer Stoffe behandelt. Auf Einzelheiten kann in dieser Anzeige nicht

eingegangen werden; ich kann nur sagen, daß die Darstellung auch demjenigen, der die betreffenden Publikationen bei ihrem Erscheinen regelmäßig verfolgt hat, Neues bietet, und daß ihre Lektüre einen hohen Genuß bereitet.

Chemische Zeitschrift: Wie kein anderer ist A. Werner berufen, die modernen Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie einem größeren Leserkreise vorzuführen, hat er doch in unermüdlicher Arbeit das Beste selbst dazu geliefert. Die Konstitution der anorganischen Verbindungen ist in den meisten Fällen noch unaufgeklärt; es ist notwendig, zu ihrem Verständnis die Valenzlehre zu erweitern. Werner zeigt die Gesichtspunkte, welche heute für die strukturelle und räumliche Betrachtung des Molekülbaues anorganischer Verbindungen von Bedeutung sind, ohne dabei zu verschweigen, daß die neuen Vorstellungen nur Bilder sind, die auf Grund weiterer Erkenntnis durch bessere Bilder ersetzt werden können. Eingeteilt ist das Werk in drei Abschnitte: 1. Die Elemente und ihre Systematik; 2. Die Verbindungen erster Ordnung und die Lehre von der Wertigkeit; 3. Die Verbindungen höherer Ordnung und die Lehre von der Koordination. Das eingehende Studium dieses hochinteressanten und fesselnd geschriebenen Buches sei allen Chemikern warm ans Herz gelegt.

Naturwissenschaftliche Rundschau: Alle diese Bedenken und Einwendungen sprechen nicht gegen, sondern deutlich für die große Bedeutung des Wernerschen Buches, das mit seinem überreichen Inhalt zu immer neuen Betrachtungen Anlaß geben wird. Zudem hat die „Wernersche Hypothese“ auf die anorganische Chemie des letzten Jahrzehntes einen so großen Einfluß gehabt, daß die Kenntnis derselben nicht nur für jeden Chemiker, sondern auch für jeden Naturwissenschaftler, der die Entwickelung der Chemie verfolgen will, als eine Notwendigkeit bezeichnet werden muß.

Jahrbuch der Elektrochemie: Mit großer Freude wird jeder Chemiker das Erscheinen des achten Heftes dieser Sammlung von A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, begrüßen. Verfasser hat bekanntlich durch seine systematischen Untersuchungen auf dem Gebiete der anorganischen Konstitutionslehre sozusagen eine neue Wissenschaft begründet und ihre Grundlagen in einer sehr großen Anzahl von Originalarbeiten niedergelegt, die zwar leicht zugänglich waren, aber wegen ihres Umfanges und ihrer großen Zahl doch nicht so leicht verständlich. Daß er nun hier eine zusammenfassende Darstellung seiner Arbeiten gegeben hat, wird allerseits mit Freude begrüßt werden. Das Buch bildet einen bemerkenswerten Fortschritt auf dem Gebiete der anorganischen Systematik und seine Lektüre ist nicht nur anregend, sondern wegen des vielen darin zusammengetragenen Tatsachenmaterials auch sehr lehrreich.

Zeitschrift für angewandte Chemie: . . . Es ist bekanntlich das große Verdienst A. Werners, zuerst auf die meist vergeblichen Bemühungen der Anhänger der Valenztheorie in der anorganischen Chemie hingewiesen und durch Schaffung des Koordinationsbegriffes eine theoretische Grundlage für die Lehre von der Konstitution zahlreicher anorganischer Verbindungsklassen gegeben zu haben. Die Grundzüge dieser Theorie, die auch neuerdings auf die organische Chemie befruchtend zu wirken beginnt, hat Werner in dem oben genannten Buche niedergelegt, das zweifellos allerseits als ein Ereignis von großer Bedeutung angesehen werden wird. . . . Ein weiterer Hinweis auf den wichtigen Inhalt dieses Buches mag unterbleiben. und es sei zum Schluß der berechtigte Wunsch geäußert, daß sich dieses Buch recht bald in der Bibliothek eines jeden Chemikers befinden möge.

Ausführlicher Verlagskatalog kostenlos.

Die Wissenschaft. Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien.

IX. Heft.

Die tierischen Gifte von **Edwin S. Faust,** Dr. phil. et med., Privatdozent der Pharmakologie an der Universität Straßburg. Preis geh. M. 6.—, geb. in Lnwd. M. 6.80.

Aus den Urteilen der Presse.

Repertorium der Praktischen Medizin: Man kann den Verlegern nur beistimmen, wenn sie das Werk Fausts besonders auch den Ärzten empfehlen. Wir haben bis jetzt ein Buch, das in dieser ausführlichen Weise vom Standpunkte des Zoologen, Pharmakologen, Physiologen und Pathologen die tierischen Gifte einer Betrachtung unterwirft, nicht gehabt. Ganz besonders wird uns das Kapitel über Schlangen und Schlangengifte, vor allem auch der physiologische und dann der therapeutische Teil interessieren, wobei der Autor alle Methoden eingehend beschreibt und auf ihren Wert prüft. Einen wertvollen Beitrag bieten die Darlegungen über Immunität und Immunisierung. Überall ist die gründliche Bearbeitung, bei der die Literatur in bewundernswerter Weise benutzt wurde, hervorzuheben. Deshalb ist das Studium des Werkes für wissenschaftliche Arbeiten auf fraglichem Gebiete unumgänglich. — Faust ist es auch u. a. gelungen, beim Cobragift das Gift von den eiweißartigen Stoffen zu trennen; er nennt es Ophiotoxin, das sich vorderhand nur in wässeriger Lösung wirksam erhielt. Die Rückstände der Gifte sind stickstofffrei; es ist nicht flüchtig, wässerige Lösungen schäumen stark beim Schütteln usw.

Nicht weniger eingehend sind alle übrigen Kapitel des Werkes bearbeitet: So die über die anderen Vertebraten (Säugetiere, Eidechsen, Amphibien, Fische). Gerade über die Giftfische und Fischgifte sind die Mitteilungen noch spärlich. Auch die Kapitel über Avertebraten (Muscheltiere, Gliederfüßer, Würmer, Stachelhäuter und Pflanzentiere) bieten uns eine Fülle teils neuer, teils aus der gesamten Literatur gesammelter Daten.

Wir können das Buch jedem Arzt zur Anschaffung empfehlen.

Chemische Zeitschrift: In der vorliegenden Monographie gibt der Verfasser eine Zusammenstellung der von tierischen Organismen abstammenden Giftsubstanzen. Entsprechend dem zoologischen System geordnet, werden, von den Säugetieren beginnend, durch die Reihe der Wirbeltiere bis herunter zu den einfachsten wirbellosen Tieren die zahlreichen Beobachtungen über das Vorkommen von Giftsubstanzen und deren Wirkung mitgeteilt und besprochen.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Daß für den Mediziner und Zoologen eine solche Zusammenstellung von Wichtigkeit ist, bedarf keiner Erörterung. Aber auch weitere Kreise, insbesondere Chemiker, werden das Buch mit größtem Nutzen verwerten können. Die Mehrzahl der tierischen Gifte ist ihrer chemischen Natur nach noch unbekannt und es steht zu erwarten, daß der Arzneischatz aus der chemischen Erforschung dieser Gifte noch manche Bereicherung erfahren wird. Als einen Hauptvorzug dieses Buches möchte ich die außerordentlich anregende Darstellungsweise hervorheben. Es handelt sich natürlich um eine Registrierung zahlreicher, in den verschiedensten Werken verstreuter Beobachtungen. Bei der kritischen Verwertung des in staunenswerter Fülle vom Verfasser gesammelten Materials kam demselben die eigene Erfahrung an den verschiedensten tierischen Giften (Kröten-, Salamander-, Fäulnisgift) zu Hilfe. Auch sind neue, bisher nicht veröffentlichte eigene Beobachtungen mehrfach eingefügt (z. B. über die chemische Natur des Cobragiftes). Diese Fülle von tatsächlichem Material ist dem Leser, hauptsächlich wohl durch die klare, knappe Darstellungsweise, so mundgerecht gemacht, daß die Lektüre des Buches nicht nur belehrend ist, sondern auch ein wirkliches Vergnügen gewährt.

Wiener klinische Wochenschrift: Die Berechtigung und der mögliche Nutzen einer monographischen Bearbeitung gerade dieses Teiles des pharmakologisch-toxikologischen Lehrmateriales leitet sich aus dem Mangel kritischer Tatsachensichtung und darum klarer Fragestellungen auf diesem Gebiete ab, dessen Erforschung von eminent praktischer Bedeutung ist. Fallen doch noch immer alljährlich tausende und abertausende von Menschen der Vergiftung infolge Schlangenbisses zum Opfer. Die eben gekennzeichnete Lücke hat der Verfasser, dem wir sehr gute eigene Arbeiten auf diesem Felde verdanken, in trefflicher Weise ausgefüllt. Dank seiner gründlichen methodischen und kritischen Schulung verstand er das Legendäre, das sich gerade hier von Alters her breit gemacht hat, vom Sichergestellten zu sondern und letzteres so anzuordnen, daß sich die Probleme von selbst ergeben. Das Kapitel über die Schlangengifte, das entsprechend seiner Bedeutung am eingehendsten behandelt ist, enthält auch interessante, sonst noch nicht veröffentlichte Angaben des Verfassers über die chemische Natur des Schlangengiftes. Die Literaturgaben sind reichlich und genau, was man heutzutage wohl besonders hervorheben darf. Der Ausdruck des flott geschriebenen Heftes ist überall präzis und knapp.

Zeitschrift für den physikalisch-chemischen Unterricht: Eine kurze Besprechung dieser Arbeit rechtfertigt sich hier nur vom Standpunkt des chemisch-biologischen Unterrichts aus. Es finden sich darin die im Tierreich so zahlreich vorhandenen Giftstoffe von den Wirbeltieren bis hin zu den Cölenteraten aufs eingehendste und unter genauer Angabe der übrigen wissenschaftlichen Literatur behandelt. Mit besonderer Sorgfalt sind die Schlangenbisse und ihre Therapie besprochen. (Danach kommt dem Alkohol z. B. auch beim Biß der Kreuzotter eine Heilwirkung nicht zu, dagegen hat neuerdings die Serumtherapie in Indien wirkungsvoll eingesetzt.) Auch die Aufzeichnungen über den in den Nebennieren des Menschen enthaltenen Giftstoff Adrenalin oder Epinephrin, über den Giftsporn von Ornithorhynchus, die Giftfestigkeit des Igels, die verschiedenen Wirkungen der Kanthariden, Muraena helena, Miesmuschel u. a. sind sehr interessant gehalten. Überhaupt hat es der Verfasser verstanden, seinen Stoff außerordentlich fesselnd zu gestalten, wobei die vielen historischen Angaben gleichfalls mitsprechen, so daß die Anschaffung des Buches für die Zwecke des chemisch-biologischen Unterrichts durchaus zu empfehlen ist.

---

eignet. Er hat sich dabei weiter die doppelte Aufgabe gestellt: einesteils zu zeigen, daß die von Fechner in Anlehnung an das gewöhnliche Fehlergesetz begründeten Maßmethoden unzureichend sind, und anderenteils den Weg anzugeben, auf dem man ohne Voraussetzung eines bestimmten Fehlergesetzes zu einer allen Bedürfnissen der experimentellen Psychologie genügenden Methode der Maß- und Abhängigkeitsbestimmung gelangt. An den Ausfall dieses letzteren Versuches knüpft sich in wissenschaftlicher Beziehung das Hauptinteresse an der Abhandlung des Verfassers.

Physikalische Zeitschrift: Wer den Wunsch hegt, einen Überblick über das Rüstzeug der messenden Psychologie zu gewinnen, dem wird das vorliegende zehnte Heft der Viewegschen Sammlung „Die Wissenschaft" sehr willkommen sein. Das Buch wird sich bald einen größeren Freundeskreis erwerben.

Südwestdeutsche Schulblätter: Dr. Lipps stellt sich in seiner Schrift die Aufgabe, sowohl die auf Fechner zurückgehenden psychophysischen Maßmethoden als unzureichend darzulegen, als auch zu zeigen, wie man ohne Voraussetzung eines bestimmten Fehlergesetzes zu einer Methode der Maß- und Abhängigkeitsbestimmung gelangen kann, die allen Bedürfnissen der Experimentalpsychologie gerecht werden kann. Selbstverständlich setzt das Werk eine umfassende Kenntnis der höheren Mathematik voraus, wird daher vielleicht bei flüchtiger Durchsicht manchen Psychologie treibenden Leser etwas abschrecken. Die Furcht ist unbegründet. Der Verf. pflegt die mathematisch erhaltenen Resultate ausführlich und klar zu interpretieren. Die dargebotenen zahlreichen Tabellen und Kurvenzüge erleichtern das Studium des interessanten Buches ganz besonders. Das reichhaltige Literaturverzeichnis ergänzt die Arbeit sehr glücklich.

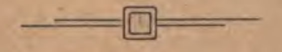
Hochschul-Nachrichten: Mit wahrer Hochachtung muß der eindringende Ernst dieser Untersuchung der noch jungen aber jugendlich regsamen Wissenschaft der Psychophysik erfüllen, die hier von ihren ersten, noch hinter E. H. Weber und G. Th. Fechner zurückliegenden Anfängen bis zu W. Wundt und anderen Zeitgenossen kritisch verfolgt wird. Die Fachgenossen und berufsmäßigen Jünger der Wissenschaft selbst braucht man gewiß nicht erst auf die Arbeit des jungen Doktors Lipps aufmerksam zu machen.

„Aufwärts", Zeitschrift für Studierende: Schon lange Zeit spielen die psychischen Messungen in der experimentellen Psychologie eine Rolle, die neuerdings nicht unangefochten geblieben ist. Da nämlich Subjekt und Objekt bei vielen dieser Methoden dieselbe Persönlichkeit ist, ist dagegen geltend gemacht worden, ihre Ergebnisse könnten nicht als reine gelten. Maß und Zahl sind jedoch die geradezu unentbehrlichen Hilfsmittel des experimentellen Psychologen, und die Feststellung der Bedingungen, unter denen von tadellosen Meß-Methoden gesprochen werden kann, muß demnach für die Wissenschaft von hohem Werte sein. Deshalb ist es von Bedeutung, daß Dr. E. Lipps in einer besonderen, der Sammlung „Die Wissenschaft" (Braunschweig 1906, Friedr. Vieweg & Sohn) einverleibten Schrift diesen Gegenstand einer besonderen Erörterung unterzogen hat. Er beschreibt die eingeschlagenen Methoden im einzelnen und legt Kritik an sie. Eine von Lipps hier und schon früher bevorzugte Messungsmethode ist die Beobachtungsreihe, die auf möglichst weitschichtigem Material beruht. Er gibt hier für diesen Typ Bestimmungen an und analysiert die Komponenten seiner Tragweite. Im übrigen erweist die sehr gehaltvolle Schrift, daß es zurzeit nicht möglich ist, von einer objektiven psychischen Meßmethode zu sprechen und die Bedingungen der psychischen Meßmethoden jedesmal im einzelnen gesondert und geprüft werden müssen.

Farbe und des Spektrums der Gestirne, ihrer Entfernung von uns (ihrer „Parallaxe"), ihrer Eigenbewegung am scheinbaren Himmelsgewölbe, sowie in der Richtung des Sehstrahles, endlich die Verteilung der Sterne. Im zweiten Abschnitt geht Verfasser sodann auf diese Gegenstände näher ein, insbesondere teilt er hier, soweit es nötig erscheint, die Ergebnisse der wichtigsten einschlägigen Beobachtungsreihen mit und kommt dann in ausführlicher Weise auf die Bestimmung des Apex der (translatorischen) Bewegung der Sonne aus den bis jetzt bekannten Eigenbewegungen der Fixsterne zu sprechen,



indem er die Grundlagen der von verschiedenen Astronomen hierfür aufgestellten Rechnungsmethoden samt den jedesmaligen Ergebnissen einer kritischen Würdigung unterzieht. Im dritten Abschnitt werden endlich die von den verschiedenen Forschern über das Phänomen der Milchstraße, über die räumliche Anordnung des Universums, sowie über die Bewegungen in dem letzteren angestellten Untersuchungen und Theorien übersichtlich dargestellt und eingehend erörtert. Auf Einzelheiten einzugehen, würde an dieser Stelle zu weit führen . . . — Wir möchten nicht verfehlen, das Studium des ausgezeichneten Buches, das seinesgleichen in der deutschen Literatur nicht besitzt, allen Freunden der Astronomie auf das wärmste zu empfehlen.



angegebene H-Theorem deduziert, aus dem erhellt, daß die Eigenschaft der Entropie, einem Maximum beständig zuzustreben, als ein Streben des Gases erscheint, von einem weniger wahrscheinlichen zu einem wahrscheinlichen Verteilungszustande zu gelangen.

Sehr elegant ist die nun folgende Ableitung des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes der Verteilung der Geschwindigkeiten der Gasmoleküle bei Berücksichtigung des Einflusses äußerer Kräfte. Diese Ableitung, bei der die hydrostatischen Grundgleichungen gebraucht werden, hat der Verfasser des vorliegenden Buches gegeben. Daß das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz für beliebig kleine Kraftfelder gültig bleibt, wird im folgenden dargetan. Unter Zugrundelegung der Virialgleichung betrachtet der Verfasser die Zustandsgleichung schwach komprimierter Gase, wobei er den Entwickelungen von Reinganum folgt und schließlich aus der von diesem Forscher aufgestellten Gleichung zur Gleichung von van der Waals gelangt.

Weiter wird gezeigt, wie die Anziehungskräfte der Moleküle bei Berechnung der mittleren Weglänge in Betracht zu ziehen sind; daraus ergibt sich eine Formel, welche die Abhängigkeit der inneren Reibung der Gase von der Temperatur angibt, eine Formel, die auch experimentell verifiziert wurde.

Im weiteren Verlaufe seiner Ausführungen bespricht der Verfasser noch den Temperatursprung bei der Wärmeleitung, also jene Erscheinung, daß — wenn Wärme vom Gas an einen festen Körper oder umgekehrt abgegeben wird — an der Oberfläche des festen Körpers eine tiefere bzw. höhere Temperatur herrschen müsse, als in der unmittelbar daran stoßenden Grenzschichte des Gases.

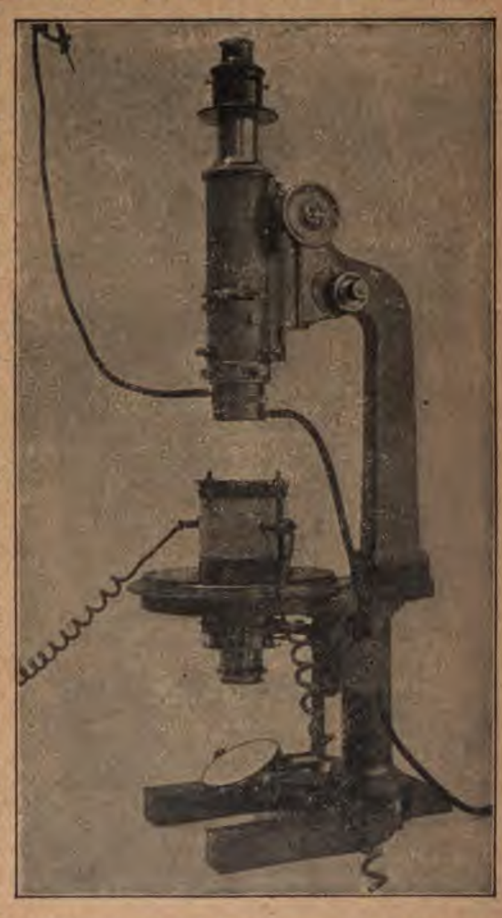
Die Theorie der idealen Flüssigkeit, wie sie von Jäger vor drei Jahren aufgestellt wurde, wird mit Berücksichtigung des inneren Druckes einer solchen Flüssigkeit und der inneren Reibung derselben in den Schlußabschnitten des Buches dargestellt. Von großem Interesse ist die aus dieser Betrachtung gezogene Folgerung bezüglich des Durchmessers der Flüssigkeitsmoleküle So wird die Größe des Durchmessers der Quecksilbermoleküle zu $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ mm bestimmt.

Wer sich über die Fortschritte auf dem Gebiete der kinetischen Gastheorie, namentlich in theoretischer Hinsicht, rasch orientieren will, wird mit Vorteil sich dieser sehr klar geschriebenen Schrift bedienen. Das Buch ist dem Meister der gastheoretischen Forschung Prof. Boltzmann gewidmet.

Chemiker-Zeitung: Die ausführliche Einleitung des Werkchens gibt eine ausgezeichnete klare Darstellung der kinetischen Gastheorie. Schon wegen derselben kann das Büchlein, das aus der Feder des durch seine „theoretische Physik" wohlbekannten Verfassers hervorgegangen ist, bestens empfohlen werden. Der Hauptteil ist zunächst Boltzmanns Untersuchungen gewidmet. Das H-Theorem und seine Beziehung zum zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie finden zuerst ihre Ableitung, sodann die Sätze über Geschwindigkeitsverteilung und Dichteverteilung in einem Gase, in dem innere und äußere Kräfte wirken. Der Verf. verfolgt hier anschauliche und originelle Methoden. Die Anwendung wird auf die Zustandsgleichung nicht zu stark komprimierter Gase gemacht wobei der Verf. den Arbeiten von M. Reinganum folgt. Der Temperaturkoeffizient der inneren Reibung, der in letzter Zeit befriedigende Erklärung fand, wird ebenfalls besprochen. Es folgen die Untersuchungen von Smoluchowski über den Temperatursprung der Wärmeleitung in Gasen und eigene Forschungen des Verf. über die Theorie der Flüssigkeiten. Das Büchlein kann daher allen, die sich für die auch in der Elektrizitätslehre immer mehr Bedeutung gewinnende kinetische Theorie interessieren, wärmstens empfohlen werden.

Ausführlicher Verlagskatalog kostenlos.

auf die noch offenen Fragen und unter Kritik der sich zum Teil noch ziemlich unvermittelt entgegenstehenden Meinungen. Der größte Teil des Buches beschäftigt sich mit den für den Petrographen am interessantesten erscheinenden Eruptivgesteinen, wobei auch selbstverständlich öfters auf die mit ihrer Entstehung zusammenhängenden Fragen aus der Theorie des Vulkanismus und auf die vulkanischen Erscheinungen eingegangen wird. Kürzer behandelt sind die kristallinen Schiefer und Sedimentgesteine, bei denen, den Begriff des Gesteins im engeren Sinne gefaßt, Erze und Kohlen ausgeschlossen bleiben. Daß das Buch die neuesten Ergebnisse der experimentellen physikalisch-chemischen Forschung mit denen der petrographischen Untersuchungen und geologischen Beobachtung verbindet, braucht wohl kaum besonders betont zu werden.



Naturwissensch. Rundschau: Bei der Fülle der Fortschritte auf den Einzelgebieten mathematischer Forschung ist es dankbar zu begrüßen, daß sich die Verlagsbuchhandlung Friedr. Vieweg & Sohn in dieser „Die Wissenschaft“ bezeichneten Sammlung die Aufgabe gestellt hat, aus der Feder berufener Spezialforscher auch dem dem jeweiligen besonderen Zweige der Mathematik oder Naturwissenschaften Fernerstehenden eine übersichtliche Darstellung der betreffenden Materie zu bieten. . . .

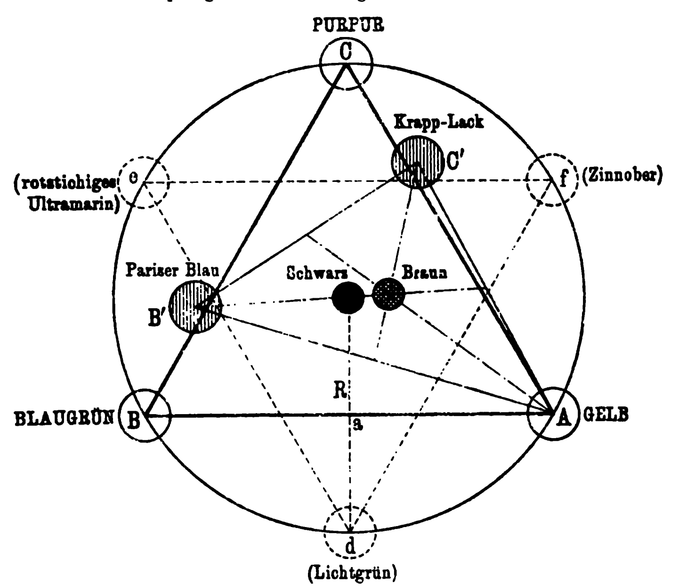
Im einzelnen gibt er eine Übersicht der Ansichten und Lehren über das Erdinnere und den Vulkanismus, sowie über die Erscheinungsweise und Struktur der Eruptivgesteine. Weiterhin erörtert er die Abhängigkeit der mineralogischen Zusammensetzung von der chemischen Zusammensetzung und die Differentiation der Magmen und die sich aus den Umschmelzungsversuchen von Mineralien und Gesteinen ergebenden darauf bezüglichen Resultate.

Aus der Fachpresse.

Photographische Rundschau: Dr. B. Donath, der bekannte Physiker an der Urania zu Berlin, hat mit vorliegendem Werke den Grundstein gelegt für die gedeihliche Weiterentwickelung der direkten und indirekten Farbenphotographie. Die neuerdings über dies Thema erschienenen Abhandlungen sind zum überwiegenden Teile Reklameschriften für ein bestimmtes Verfahren und verfaßt ohne die notwendigen Vorkenntnisse. Donath erörtert in streng wissenschaftlicher und doch leicht verständlicher Weise die Grundlagen eines jeden Verfahrens, um daran anschließend bewährte Arbeitsvorschriften zu geben. Ungemein lichtvoll sind die schwierigsten Fragen abgehandelt, z. B. das Zustandekommen der Scheinfarben durch stehende Wellen. Selbst ein Meister in der Dreifarbenphotographie hat Donath dies Feld nach allen Seiten hin aufs gründlichste durchforscht und manche neue Anregung gegeben.

Allgemeine Sportzeitung: Bisher mußte man, wenn man sich über Photographie in natürlichen Farben, ihr Wesen und ihre Möglichkeiten befriedigend informieren wollte, mehrere, zum mindesten drei oder vier Werke durchlesen; jetzt ist das für die theoretische Information Notwendige sehr glücklich und gut zusammenhängend in einem Bande dargestellt, so daß man jemandem, der, sei es aus bloß theoretischem Interesse, sei es aus einem praktischen Bedürfnis, das Gebiet der Farbenphotographie betreten will, kaum besser raten kann, als daß er sich das vorliegende Werk anschaffen möge, um in die Grundlagen dieses photographischen Zweiges eingeweiht zu werden und außerdem die verschiedenen Wege, die hier zu dem erstrebten Ziele führen können, verständnisvoll zu überblicken. Man muß keineswegs über elementare, physikalische und optische Kenntnisse hinaus sein, um den Darlegungen des Verfassers zu folgen; denn dieser hat, die Weite des Leserkreises richtig abschätzend, auf eine allgemeine Verständlichkeit Gewicht gelegt. Donath beschreibt zuerst das direkte Verfahren. Es mag hier eingefügt werden, daß die Abhandlung um so größerem Interesse begegnen dürfte, als die Lehmannschen Arbeiten die Aufmerksamkeit der Fachwelt wieder auf das Lippmann-Verfahren hingelenkt haben. In dem zweiten Kapitel wird einer der inter-

essantesten Prozesse verhandelt, nämlich das Ausbleichverfahren; der betreffende Abschnitt ist ziemlich kurz, doch trifft hier den Verfasser kaum eine Schuld — es ist über dieses so interessante Verfahren eben leider nur wenig zu sagen. Der zweite Teil des Buches beschäftigt sich mit der indirekten — heutzutage praktisch wichtigeren — Methode der Farbenphotographie mit ihren zwei Arten der Farbensynthese: der additiven und der subtraktiven. Unter die Verfahren hat der Verfasser auch schon das neue von Lumière (mit gefärbten Stärkemehlkörnern als Filter) aufgenommen. Überhaupt zeichnet sich das Buch fast durchwegs durch seine Vollständigkeit aus, und wenn darin auch nur die Grundlagen gezeigt werden sollen, so sind doch bei jedem Verfahren auch die Hauptzüge der Praxis angedeutet.



„Apollo", Zentral-Organ für Amateur- und Fachphotographie: Das Werk bildet eine vorzügliche Einführung in die Theorie der direkten und indirekten Farbenphotographie. Trotz seines wissenschaftlichen Charakters ist das Buch in einer klaren, leicht verständlichen Form gehalten, so daß es auch der nicht wissenschaftlich Gebildete mit Genuß und Verständnis lesen kann. In überzeugender Weise behandelt der Verfasser zunächst die direkten Verfahren der photographischen Farbenwiedergabe, und zwar sowohl diejenigen durch stehende Lichtwellen (Lippmannsches Verfahren) als auch diejenigen durch Körperfarben (Ausbleich-Verfahren). Der zweite Teil enthält eine wissenschaftliche Begründung der indirekten Verfahren und zwar sowohl nach der additiven wie nach der substraktiven Methode der Farbenwiedergabe. Selten dürfte ein wissenschaftliches Werk auch für den Nichtfachmann eine so interessante und anregende Lektüre bilden, wie das vorliegende Buch. Die drucktechnische Ausstattung ist vorzüglich. Wir empfehlen unseren Lesern das Werk angelegentlichst.

über Alter und Entstehung der Höhlen. Das Ganze gipfelt zumeist in einigen Bemerkungen über das Schaurigschöne der Grottenwelt oder über die Pracht der Stalaktiten.

Da aber der Wissenschaft mit derartigen Darstellungen nur wenig gedient ist, so möchte von Knebel mit seinem auf wissenschaftlicher Grundlage aufgebauten Werk nicht nur den Laien für dieses fesselnde Gebiet der geographischen Geologie gewinnen und ihn, soweit es in seinen Kräften steht, zu gewissenhaften Beobachtungen veranlassen und seinen Blick schärfen, sondern



auch dem Fachmann Anregung und vor allem Gelegenheit zum Meinungsaustausch geben. Sind doch die meisten Fragen der Höhlenkunde nur wenig erörtert und selbst da, wo dies stattgefunden hat, fehlte eben oftmals die zur Entwickelung eines jeden Wissenschaftszweiges so wichtige Diskussion.

Der Verfasser erschien um so eher geeignet, dieses zwar schwierige, aber auch lohnende Beginnen in die Hand zu nehmen, als er sich während einer Reihe von Jahren mit dem Wesen der Höhlenbildung befaßt hat; in den Höhlengebieten Süddeutschlands, dem fränkischen und schwäbischen Jura, im Rheinlande und im österreichischen Karst konnte er seine Studien fortsetzen. Und so hat sich denn bei seinen kritischen Untersuchungen manches ergeben, was bisher wenig oder gar nicht berücksichtigt wurde.

Urteile der Presse.

Globus: Der Verfasser entwirft zunächst in kurzen Zügen ein Bild der diluvialen Vereisung, der Eiszeit und der durch sie erzeugten Gebilde (S. 1 bis 24). Darauf folgt als Hauptteil die Beschreibung der Vergletscherung Europas (bis S. 161). Der Verfasser hat dabei mit großer Gewissenhaftigkeit das gesamte Material zusammengetragen und in ausgezeichneter präziser Fassung dargelegt.

Von hervorragendem Interesse ist die allerdings knappe Darstellung des nordeuropäischen Glazial, das auch schon in früheren, zum Teil umfangreicheren Arbeiten vom Verfasser behandelt wurde.

Geinitz vertritt die Ansicht von der Einheitlichkeit der Eiszeit, eine Auffassung, die zwar der Lehrmeinung von verschiedenen Kälteperioden widerspricht, die aber in ausgezeichneter Weise vertreten und begründet wird. Von weiterem Interesse sind die verschiedenen Deutungen diluvialer Profile mit wechsellagernden glazialen und fluvioglazialen Gebilden, die, wie einleitend gezeigt wird, nicht Zeugnisse verschiedener Vereisungen abwerfen.

Bemerkenswerterweise ist vom Verfasser auch eingehend der Vergletscherungsspuren in den deutschen Mittelgebirgen gedacht. Er hätte vielleicht den problematischen Charakter vieler dieser Gebilde etwas mehr betonen können; vielfach geht Verfasser über ganz bestimmte Gegenbeweise zur Tagesordnung über (z. B. im Ries von Nördlingen).

Schließlich wird auch noch das außereuropäische Glazial gewürdigt, was aber bei dem dürftigen vorliegenden Material naturgemäß nur in knappem Umfange (S. 191—198) geschehen konnte.

Das gesamte Heft der „Wissenschaft" bildet ein geradezu vortreffliches Nachschlagewerk; wir wünschten nur, daß es in einer eventuellen 2. Auflage mit alphabetischem Inhaltsverzeichnis erscheinen möge. Allerdings ist das dem Werke vorangestellte sachliche Inhaltsverzeichnis sehr übersichtlich angelegt. Vielleicht ließe sich dann auch ein zusammenfassendes Kapitel angliedern, das hier dem Leser fehlen dürfte. Indessen ist wohl zu beachten, daß bei Behandlung eines jeden einzelnen Gebietes auf alle Fragen bereits eingegangen ist, so daß ein solches Kapitel vielleicht zu viel Wiederholungen bringen möchte.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Natur und Kultur: Der Verfasser macht den Versuch, die Eiszeit und ihre Erscheinungen und Bildungen im Zusammenhang darzustellen, gibt eine Darstellung der verschiedenen Hypothesen zur Erklärung der Eiszeit, wobei er für die Einheitlichkeit des Phänomens eintritt, der Tier- und Pflanzenwelt derselben und nimmt auch eingehend Rücksicht auf die Funde, die über das erste Auftreten des Menschen Aufschluß geben. Weiter beschreibt er die Bildungen, die im wesentlichen Produkte des Eises und seiner Schmelzwasser sind, wie der Geschiebemergel, die Ablagerung der Grund- und Endmoränen und untersucht die Einwirkungen des Eises auf den Untergrund durch Schrammung, Randhöckerbildung, Gletschererosion usw. und die Schöpfung der Bodenformen durch Moränenbildungen. Der Hauptteil des Buches betrachtet die einzelnen Vereisungsgebiete. Besonders ausführlich wird die Glazialablagerung und ihr Vorkommen in Skandinavien, Finnland, Rußland, Dänemark, Holland und Norddeutschland nach eigenen Forschungen behandelt, aber auch die Bildungen Großbritanniens und der Alpen finden exakteste Darstellung nach den Arbeiten Geikies, Pencks und Brückners. Weiterhin schildert Geinitz die Schotter- und Kalktuff-, Löß- und Höhlenbildungen zwischen alpiner und nordischer Vergletscherung sowie die Spuren im Schwarzwald, den Vogesen und anderen deutschen Mittelgebirgen. Darauf wendet er sich dem übrigen Europa, Nordamerika und den Polarländern zu, um zum Schluß auch noch kurz die Spuren der Eiszeit auf den übrigen Kontinenten zu besprechen. Den Text ergänzen gute, zum Teil zweifarbig ausgeführte Karten und schöne Abbildungen, worunter sich sehr charakteristische Landschaftsformen als Vollbilder befinden. Das Buch verdient weiteste Verbreitung.

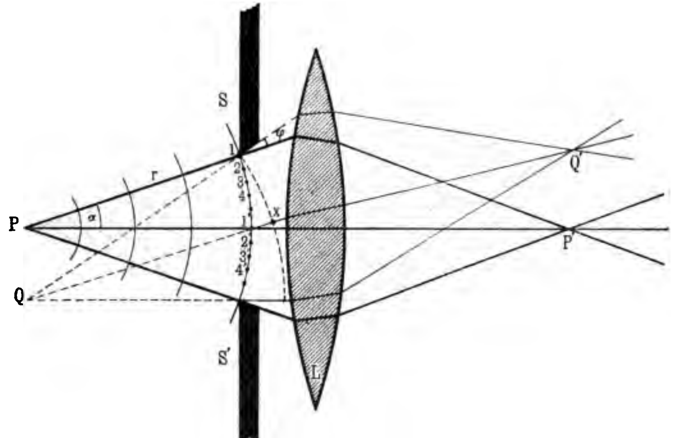
Zeitschrift für Schulgeographie: Der bekannte Mecklenburger Forscher auf dem Gebiete der Glazialgeologie hat hier ein Kompendium seines Forschungsgebietes gegeben, wie es knapper und zutreffender kaum gegeben werden konnte. Der Text ist eng zusammengedrängt, nicht gerade leicht zu lesen, erteilt aber dafür über alles, was mit der Eiszeit irgendwie in Beziehung steht, genaue und zuverlässige Auskunft. Mag man sich über die Moorfrage mit Bezug auf Klimaschwankungen oder über die Niveauschwankungen des Baltikums orientieren wollen, alle diese Erscheinungen charakterisiert Geinitz in kurzen treffenden Worten. Das fehlende Register wird durch das eingehende Inhaltsverzeichnis genügend ersetzt, so daß sich das Werk auch zum Nachschlagen sehr eignet.

Nach einer Betrachtung des Quartärs und seiner Eiszeit im allgemeinen, wo die Theorien über die Ursache und die Berechnungen ihrer Dauer mitgeteilt werden, beginnt die eingehende Besprechung des nordeuropäischen Glazials, die bis zu den postglazialen Niveauschwankungen herabgeführt wird. Geinitz ist bekanntlich Vorkämpfer des Monoglazialismus und gibt seiner Anschauung von der Einheitlichkeit der Eiszeit auch hier kräftigen Ausdruck, ohne sie aber einseitig zu verfechten. Durch den Vergleich gewisser europäischer Vorkommnisse mit dem nordamerikanischen driptlessarea gewinnt seine Ansicht an Wahrscheinlichkeit. Im zweiten Abschnitt wird das Glazialphänomen der Alpen einer Betrachtung unterzogen, ihm folgen in ähnlicher Behandlung das Gebiet zwischen alpiner und nordischer Vergletscherung, die Eiszeitgletscher im übrigen Europa, die Eiszeit Nordamerikas, die Polarländer und die Eiszeit auf den übrigen Kontinenten.

So haben wir zum erstenmal eine Behandlung des Glazialphänomens der ganzen Erde vor uns und mancher interessante Vergleich ergibt sich aus dieser Zusammenstellung, die für Geographen von besonderem Wert ist. Daß das textlich und illustrativ schön ausgestattete Buch weite Verbreitung finden wird, ist nicht zu bezweifeln, und Ref. kann es zur Orientierung und zum Studium bestens empfehlen.

Naturwissenschaftliche Rundschau: Ihre ersten, fundamentalen Erfahrungen verdankt die ältere spektroskopische Forschung nahe ausschließlich ihrem wichtigen und bewährten Hilfsmittel, dem Prisma. So wesentlich aber auch seine Verwendung für die gesamte Kenntnis auf diesem Gebiete war, so versagte es doch bald in vielen Fällen, wo die mit seiner Hilfe gewonnenen Resultate zu neuen Fragen anregten, die das Bedürfnis nach subtileren experimentellen Untersuchungen weckten. Da waren es die auf die lange bekannten Erscheinungen der Interferenz gegründeten Methoden, welche in neuerer Zeit in ihren verschiedenen Modifikationen der Spektroskopie eine aufs höchste gesteigerte Genauigkeit der Beobachtung erbrachten und damit erst die Beantwortung einer großen Zahl der wichtigsten Probleme ermöglichten.

Der Verf., welcher selbst tätigen Anteil an dem Ausbau des in Rede stehenden Gebietes genommen hat, versucht in vorliegendem Hefte die große Mannigfaltigkeit von Methoden und Versuchen, welche auf dem Interferenzprinzip aufgebaut wurden, übersichtlich darzustellen und an mehreren Beispielen die große Bedeutung dieser Methoden für den Entwickelungsgang der spektro-

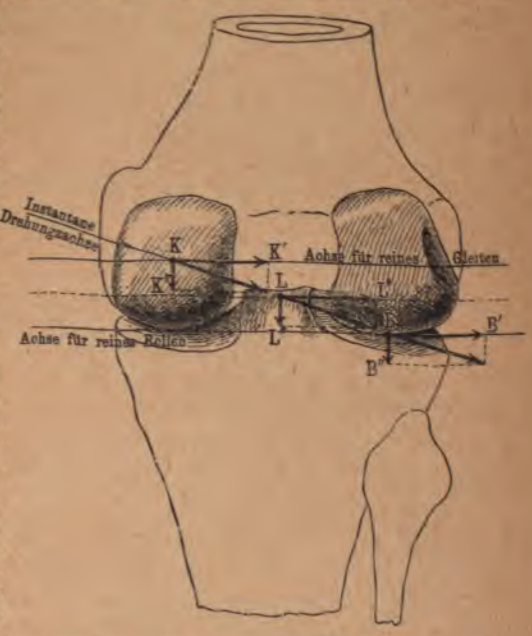


skopischen Erkenntnis zu zeigen. Die klaren und trotz elementarer Behandlung streng wissenschaftlichen Darlegungen müssen ihrer Vollständigkeit halber das Interesse des Fachmannes nicht weniger herausfordern wie dasjenige des dem Gebiete weniger nahestehenden Lesers, der, durch die elementare Beschreibung der Vorgänge der Wellenbewegung und der einfacheren Erscheinungen der Interferenz vorbereitet, auch den schwierigeren Problemen dürfte folgen können, wenn er vielleicht von den vielfach eingestreuten, dem Mathematiker jedenfalls willkommenen mathematischen Deduktionen absieht und sich die Darlegungen an den deutlichen Figuren veranschaulicht.

Von dem in fünf Teile gegliederten Inhalt sei hervorgehoben die Besprechung der Fresnelschen Interferenzversuche, der Newtonschen Farbenringe und ihrer Modifikation durch Fizeau, des Interferometers von Michelson, der Interferenzerscheinungen in planparallelen und keilförmigen Platten und des Interferenzspektroskops von Lummer und Gehrcke, schließlich des Gitters und Stufengitters. Der vierte Teil zeigt die Verwendung der Interferenzapparate. Der fünfte Teil bespricht einige Anwendungen der Interferenzen zu physikalischen Messungen. Der Anhang enthält ein Literaturverzeichnis.

Offizier wird das Werk Fischers mit Vergnügen studieren, sondern auch jeder praktische Arzt überhaupt, zumal es in einer sehr leicht verständlichen Sprache verfaßt und sehr übersichtlich dargestellt ist, so daß auch der, der die verschiedenen Gesetze der Mathematik nicht mehr völlig beherrscht, wohl verstehen kann, worauf es ankommt. — Zufällig wissen wir, welche Summe von Arbeit die niedergelegten Untersuchungen erfordert haben, und schon aus diesem Grunde wünschen wir dem Werke den weitestgehenden Erfolg.

Reichs-Medizinal-Anzeiger: Der Aufgabe der organischen Kinematik, die kinematischen Gesetze besonders den Zoologen, den Medizinern und den gebildeten Laien klar zu machen, hat Verf. sich in dem vorliegenden Buche unterzogen und diese Aufgabe vorzüglich gelöst. Dem Zwecke des Buches entsprechend begründet er die kinematischen Lehrsätze in elementarer Weise, indem er nur in zwei Abschnitten sich zur Darlegung der Differential- und Integralrechnung bedient. Im allgemeinen ist also das Buch auch für solche Leser verständlich geschrieben, die mit den Lehrsätzen der höheren Mathematik nicht vertraut sind. Die Behandlung des Stoffes geschieht in drei Hauptteilen: Der erste Teil behandelt die allgemeinen Untersuchungen über die Kinematik organischer Gelenke und zeigt, wodurch sich die organischen Gelenke von den Maschinengelenken unterscheiden und welche Gesichtspunkte bei der Untersuchung der in organischen Gelenken stattfindenden Bewegungen zu berücksichtigen sind. Der zweite Teil beschäftigt sich mit dem für die kinematische Beurteilung der organischen Gelenke wichtigen Begriffe der Bewegungsfreiheit. Im dritten Teile endlich werden die verschiedenen Methoden der Untersuchung spezieller Gelenke auseinander gesetzt. Ein ausführliches Verzeichnis der wichtigsten Literatur und ein sorgfältiges Sachregister schließt das interessante empfehlenswerte Buch. Es reiht sich den übrigen Monographien der Sammlung „Die Wissenschaft“ würdig an.



Deutsche Literaturzeitung: Das ganze Buch ist mit beneidenswerter Präzision und Prägnanz geschrieben, der Aufwand an Geometrie und Algebra ist so bescheiden, daß man erwarten sollte, Mediziner und Zoologen werden sich durcharbeiten können. Jedenfalls wird es für sie die beste Einführung in die Gelenkmechanik sein. Für alle aber, die das Studium der Gelenke als Spezialität betreiben, wird die Fischersche Kinematik ganz unentbehrlich sein.

---

gedruckt vorliegenden Vorlesungen Neumanns, die von seinen Schülern herausgegeben sind, besprochen. Sodann wird an der Hand der Originalberichte und der Seminararbeiten ausführlich die Wirksamkeit Neumanns als Leiter des physikalischen Seminars erörtert.

Die Physikalische Zeitschrift schreibt: Die Materie des letzterschienenen Heftes der Sammlung „Die Wissenschaft" bildet die Biographie eines großen Gelehrten, des Königsberger Physikers und Mathematikers Franz Neumann. Nicht mit Flittern äußeren Glanzes umgibt A. Wangerin die markante Persönlichkeit dieses Mannes, für dessen edle Bescheidenheit und herzgewinnende Güte er aber nicht genug Worte finden kann. In schlichten einfachen Worten schildert der Verfasser die harten Entwickelungsjahre mit ihren zahlreichen Entbehrungen, die der Lehrer und Forscher Neumann durchzumachen hatte, um sich dann eingehend mit Neumanns wissenschaftlichen Arbeiten zu befassen. Neumanns erste Arbeiten liegen auf kristallographisch-mineralogischem Gebiet. Später sind es Beiträge zur Wärmelehre, Optik und Elastizitätstheorie. Aus der Elektrizitätslehre bearbeitete er die induzierten Ströme. Seine bedeutendste mathematische Arbeit ist diejenige über Kugelfunktionen. Das Buch enthält ferner Mitteilungen über Arbeiten aus Neumanns Seminar und Laboratorium.

Nicht ohne ein gewisses Mitleid wird man das letzte Kapitel lesen, welches von Neumanns Bestrebungen zur Errichtung eines physikalischen Laboratoriums berichtet.

Das Buch ist eine wertvolle Bereicherung der Biographiesammlung berühmter Physiker.

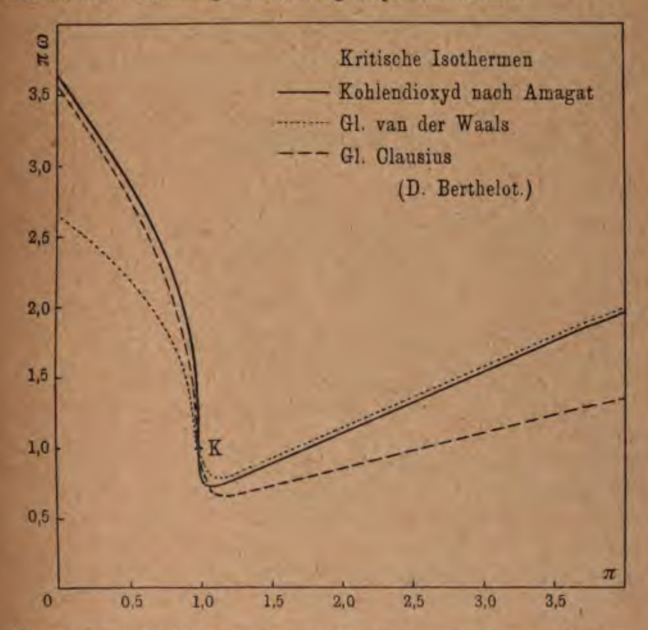
Hochschul-Nachrichten: Verfasser, der selbst zu dem Kreise der Schüler Neumanns gehörte, welche aus dem von Neumann in Königsberg zum ersten Male gegründeten mathematisch-naturwissenschaftlichen Seminar hervorgingen und später in wissenschaftlichen Kreisen einen hervorragenden Platz sich erwarben, schildert mit der Pietät des begeisterten Schülers das Leben und anspruchslose Wirken des Mannes, der es in seltener Weise verstand, die schwierigsten Probleme seinem Zuhörerkreise verständlich zu machen und dessen umfangreiche wissenschaftliche Tätigkeit zum guten Teile erst durch die Herausgabe seiner Vorlesungen durch einzelne seiner Schüler gewürdigt werden kann. Die von Neumann selbst veröffentlichten Abhandlungen sind in dem Werkchen nach ihrem wichtigsten Inhalte und nach ihrer stofflichen Zusammengehörigkeit aufgeführt, so daß man sich ein Bild der gewaltigen Forschungsarbeit Neumanns machen kann. Das Buch Wangerins wird jedem Mathematiker, Physiker und Mineralogen eine genuß- und lehrreiche Lektüre sein.

Medizinischer und naturwissenschaftlicher Anzeiger: Das Buch enthält eine zusammenfassende Darstellung der Leistungen Franz Neumanns als Forscher und Lehrer auf dem Gebiet der theoretischen Physik. Der erste Teil ist biographisch; der zweite Teil gibt eine eingehende Analyse sämtlicher Originalarbeiten Neumanns, aus der hervorgeht, welche Förderung im einzelnen die verschiedensten Teile der Physik, die Kristallographie, Mineralogie und reine Mathematik durch seine Untersuchungen erfahren haben. Im dritten Teil werden die gedruckt vorliegenden Vorlesungen Neumanns, die von seinen Schülern herausgegeben sind, besprochen.



Weg weiter zu verfolgen, die Grundlagen für die Herleitung der Zustandsgleichung zu untersuchen, die Ursachen der Mängel, die der von van der Waals gegebenen Form noch unleugbar anhafteten, aufzusuchen und womöglich zu einer die Tatsachen noch genauer wiedergebenden Zustandsgleichung zu gelangen. Das vorliegende Buch enthält im wesentlichen die Geschichte dieser Versuche und eine Kritik derselben. Es ist dem Verfasser aufs beste gelungen, in knapper, aber stets klarer Weise aus der großen Reihe von Abhandlungen den wesentlichen Kern herauszuschälen und die ganze über diese Frage bestehende Literatur zu einer zusammenhängenden übersichtlichen Darstellung zu verarbeiten.

Besonders wertvoll wird namentlich dem Fachmann die äußerst sorgfältige vollständige Angabe der gesamten Literatur am Schlusse jedes Kapitels sein. Jedem, der sich für diese Fragen interessiert, kann dieses Werk aufs beste als orientierende vollständige Darstellung empfohlen werden.



Deutscher Reichsanzeiger: Es ist eines der interessantesten, aber zugleich der schwierigsten Spezialgebiete der Physik, in das der Verfasser auf 237 Seiten mit 9 eingedruckten Abbildungen den Leser einführt: Ein streng wissenschaftliches Werk, den Studierenden ebenso Genüge bietend, wie der großen Zahl der Gebildeten, welche an den Fortschritten der Naturerkenntnis ein reges Interesse nehmen und gern, auch unter entsprechend geistiger Anstrengung, sich unterrichtet halten u. a. von so wichtigen Bereicherungen unserer Anschauungen, wie sie hier über die Natur und das Verhalten von Gasen und Flüssigkeiten vorliegen und, an die vorangegangenen Arbeiten eines niederländischen Forschers anknüpfend, klar und in fesselnder Sprache erläutert werden. . . .

Besprechungen.

Literarische Beilage zur Kölnischen Volkszeitung: Der Verfasser gehört zu den hervorragendsten Forschern auf dem Gebiete der Radioaktivität, und eine große Reihe der wichtigsten Entdeckungen über die radioaktiven Substanzen sind an seinen Namen geknüpft. Schon dieser Umstand wird dem Werke bei den Fachgelehrten eine freundliche Aufnahme sichern. Das Buch gibt in leicht verständlicher Form einen umfassenden Überblick über unsere gegenwärtige Kenntnis der Radioaktivität. Die Prozesse, die sich in radioaktiven Elementen abspielen, werden mit Hilfe der von Rutherford und Soddy entwickelten „Desintegrations- oder Zerfallstheorie“ erklärt. Diese Theorie gipfelt in der Annahme, daß die Atome radioaktiver Stoffe unbeständig sind, daß in jeder Sekunde ein bestimmter Bruchteil der vorhandenen Atome instabil wird, „mit explosionsartiger Gewalt zerfällt“, ein Vorgang, der gewöhnlich von der Ausschleuderung einer α- oder β-Partikel, d. h. eines positiv oder negativ geladenen Teilchens, oder beider zugleich begleitet ist. Der Rest bildet das Atom einer neuen Substanz, die z. B. bei Thorium das ebenfalls radioaktive Thorium-X ist. Das neue Atom unterliegt einem weiteren Zerfall. Die Tatsache, daß eine radioaktive Substanz lange Zeit Energie abgibt, läßt sich vom Standpunkte dieser Theorie ohne Schwierigkeit erklären, sie steht mit dem Gesetz von der Erhaltung der Energie in Einklang. Das in den Uraniumverbindungen (Joachimsthaler Pechblende) enthaltene Radium ist wahrscheinlich aus dem Uranium entstanden. Die außerordentlich wichtige Entdeckung von Ramsay und Soddy, daß von der Radium-Emanation, einem Gase, das aus dem Radium langsam entweicht, Helium erzeugt wird, bildet eine bemerkenswerte Bestätigung der Zerfalls-

theorie. Gewisse Gründe sprechen dafür, die α-Partikel des Radiums als ein Helium-Atom aufzufassen.

Das schön ausgestattete, musterhaft klar geschriebene Werk, dessen Inhalt sich auch nicht mathematisch geschulte Leser aneignen können, kann denjenigen, die sich mit den Naturwissenschaften beschäftigen, besonders den Physikern und Chemikern, nicht warm genug empfohlen werden.

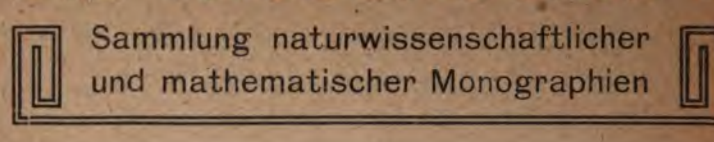
Österreichische Chemiker-Zeitung: Ein Buch über die Radioaktivität, verfaßt von dem Mann, dessen Ideen die Forschung auf diesem Gebiete fast ausschließlich beherrschen und der sich überdies auch an der einschlägigen experimentellen Arbeit durch viele und wichtige Untersuchungen beteiligt hat, ist inhaltlich selbstverständlich gut. Es genügt daher, über die Art der Darstellung einiges zu sagen. Die konsequente Benutzung der Theorie des Atomzerfalls ermöglicht in der Hand des Verfassers eine sehr klare Darstellung des Beobachtungsmaterials, welches in sehr großem Umfang und unter Darlegung der verwendeten Versuchs- und Meßmethoden, sowie mit Einschluß der geologischen und kosmologischen Seite des Problems mitgeteilt wird. Das Werk eignet sich ganz hervorragend für alle naturwissenschaftlich Gebildeten, welche das neu erschlossene Wunderland möglichst gründlich kennen lernen wollen; wohl fast alle seine Leser werden daraus den Eindruck gewinnen, daß Rutherfords kühne Theorien eigentlich etwas ganz selbstverständliches seien. Auch werden keine übermäßigen Anforderungen an die Vorkenntnisse des Lesers gestellt.

Physikalisch-chemisches Zentralblatt: Es ist sehr erfreulich, daß durch die vorliegende Übersetzung einer Vortragsreihe des Verfassers, deren englisches Original gegen Ende des vorigen Jahres erschien, weiteren Kreisen Gelegenheit gegeben ist, einen vorzüglichen Überblick zu gewinnen über unsere gegenwärtige Kenntnis der Radioaktivität, die wir zu einem sehr wesentlichen Teil, insbesondere soweit sie die Erscheinungen der radioaktiven Umwandlung betrifft, den experimentellen Untersuchungen des Verfassers selbst verdanken.

Diese letztere Erscheinung erfährt dann auch eine besonders eingehende und durchweg allgemein verständlich gehaltene Besprechung. Von den bei der allmählichen Umwandlung der radioaktiven Substanzen emittierten Strahlen sorten werden vornehmlich die α-Strahlen behandelt, deren neuestes Studium für die Kenntnis der Umwandlungsvorgänge von besonderer Bedeutung geworden ist. Der Anschaulichkeit dienen 53 klare Abbildungen.

———o———

DIE WISSENSCHAFT



In Vorbereitung:

XXIII. Heft:

Synthetisch-organische Chemie der Neuzeit von **Dr. Julius Schmidt, Stuttgart.**

XXIV. Heft:

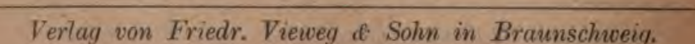
Experimentelle Analyse der Bewusstseinsphänomene von **Prof. W. Wirth, Leipzig.**

XXV. Heft:

Chemische Affinität und ihre Messung von **Dr. Sackur, Breslau.**

XXVI. Heft:

Korpuskular-Theorie von **Thomson.** Übersetzt von Prof. G. Siebert, Wiesbaden.



Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.



